



**Escola Politècnica Superior  
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

# PROJECTE FI DE CARRERA

**TÍTOL: Membranas líquidas soportadas para la separación de Boro utilitzando Cyphos104**

**AUTOR: Diego Carreras Sanz**

**TITULACIÓ: Ingeniería técnica industrial especializada en química industrial**

**DIRECTOR: Dra. M.Teresa Coll**

**DEPARTAMENT: 713**

**DATA: 25/6/2012**

## RESUM (màxim 50 línies)

El objetivo de este proyecto es determinar la capacidad de separar el Boro de un efluente acuoso mediante el uso de un líquido iónico. Con este propósito se ha estudiado la eficacia de la extracción como método de separación y la viabilidad para ser transportado utilizando dos sistemas de membranas: membranas líquidas soportadas (SLM) y membranas de fibra hueca (HF).

Los líquidos iónicos son líquidos formados únicamente por iones, son más respetuosos con el medio ambiente que otros disolventes orgánicos convencionales a causa de su baja volatilidad, lo que supone una ventaja. Durante lo largo de este proyecto se utiliza siempre el Cyphos IL 104.

Se han realizado varios experimentos por el método de extracción simple con el propósito de determinar como afecta la concentración del líquido iónico, la variación de la concentración del Boro o el pH.

Se ha desarrollado un modelo matemático que nos permite predecir los resultados de extracción y que en la reacción de extracción se forma una única especie entre el Boro y el extractante.

De los datos obtenidos en los experimentos con membranas planas soportadas (SLM) se ha podido evaluar el transporte de boro con el tiempo, que se ha podido determinar obteniendo una ecuación para la permeabilidad, esta ecuación nos permitirá saber dicho valor para cualquier composición de fase orgánica y también la concentración de boro transferida en cualquier momento.

Una vez analizados los datos se puede concluir que con el líquido iónico utilizado puede separar adecuadamente el Boro del agua. También se ha podido comprobar que las membranas planas soportadas son un método viable para separar el boro a pesar de que la velocidad de separación es más lenta.

Boro	Separación	Cyphos 104	Modelización
Extracción	SLM	HFSLM	

**Paraules clau**

**(màxim 10):**

**Agradecimientos:**

Quiero dar las gracias a la Dra. Teresa Coll y al Dr. Agustí Fortuny por su imprescindible guía y ayuda durante la elaboración de este proyecto.

A mis compañeros por hacer más entretenidas las horas en el laboratorio y especialmente a Adrià con el que he discutido durante largas tardes sobre este proyecto.

Y especialmente a mi familia por su apoyo y confianza incondicionales.

Gracias a todos.

# Índice

<b>1.- Introducción</b>	4
1.2- La química del Boro	5
<b>2- Química verde y líquidos iónicos</b>	7
2.1- Química verde	7
2.2- Líquidos iónicos	8
2.2.1- Composición	9
2.2.2- Propiedades	10
<b>3- Técnicas de extracción</b>	12
3.1- Extracción líquido-líquido	12
3.1.1- Extracción simple	13
3.1.1.1- Etapas	13
3.1.1.2- Aplicaciones de la extracción líquido-líquido	16
3.1.1.3- Ventajas e inconvenientes	16
3.2- Extracción con membranas	16
3.2.1- Membranas planas soportadas	16
3.2.2- Membranas líquidas soportadas en módulo de fibras huecas	18
<b>4- Parte experimental</b>	19
4.1- Análisis del boro	19
4.1.1- Equipo y material utilizado	20
4.1.2- Reactivos utilizados	20
4.1.3- Procedimiento	20
4.2- Extracción simple	22
4.2.1- Reactivos y equipo utilizado	22
4.2.2- Procedimiento	24
4.2.3- Experimentos realizados	24
4.2.3.1- Variación de la concentración de extractante	25
4.2.3.2- Variación de la concentración de Boro	26
4.2.3.3- Efecto del pH en la extracción	28
4.2.3.4- Estabilidad del extractante	30
4.2.4- Modelización de la extracción de Boro	31
4.2.4.1- Determinación del orden de la reacción	31

4.2.4.2- Modelización líquido-líquido.....	32
4.3- Membranas líquidas soportadas.....	38
4.3.1- Equipo material y reactivos.....	38
4.3.2- Experimentos realizados.....	40
4.3.2.1- Procedimiento.....	40
4.3.2.2- Resultados experimentales.....	41
4.3.2.3- Determinación de la permeabilidad.....	42
4.4- Membranas líquidas soportadas en módulo de fibra hueca.....	45
4.4.1- Equipo, materiales y reactivos.....	46
4.4.2- Puesta en marcha del equipo.....	48
4.4.3- Limpieza del dispositivo.....	49
4.4.4- Toma de muestras.....	49
4.4.5.- Experimentos realizados.....	50
4.4.6- Determinación de la permeabilidad.....	52
<b>5- Conclusiones.....</b>	<b>52</b>
<b>6- Anexos.....</b>	<b>53</b>
<b>7- Bibliografía.....</b>	<b>60</b>

# 1-Introducción

A causa de la creciente demanda de agua y la disminución de este recurso se ha vuelto habitual en algunos lugares la utilización del agua del mar y de aguas superficiales salobres como fuentes de agua tanto para el consumo humano como para regadío. Utilizar estas fuentes alternativas da lugar a una nueva problemática relacionada con la aparición de los contaminantes que estas llevan asociadas, entre ellos el boro..

La presencia de boro en aguas salobres o subterráneas es variable y puede deberse a vertidos y fugas de las plantas de tratamiento de aguas residuales (principalmente debido al borato usado en la formulación de detergentes) o a filtraciones de los estratos subsuperficiales.

En el caso del agua de mar, la concentración típica de boro ronda los 4,5 mg/l, pero dependiendo de la situación geográfica y las condiciones ambientales, dicha concentración puede alcanzar hasta los 7 mg/l (caso, por ejemplo, del golfo arábigo).

Hay dos razones fundamentales para controlar y limitar la concentración del boro en el agua:

- Para los humanos el boro puede ocasionar daños en el sistema reproductor y hay indicios de su actividad teratogénica (posibilidad de generar malformaciones en el feto). La legislación de la UE, y su transposición española mediante el RD 140/2003, establece el valor límite de 1,0 mg/l para el agua potable. La OMS, más restrictiva, define para aguas potables la concentración de boro de 0,3 mg/l como nivel de efecto no observado (NOEL, Non-Observed Effect Level), y ha establecido un valor límite provisional para el boro de 0,5 mg/l.
- Una presencia excesiva de boro en el agua de riego puede causar daños en cosechas y plantas ocasionando necrosis celular. A pesar de que el boro es un elemento vital para el crecimiento de las plantas y se suministra por medio de los fertilizantes, puede resultar muy perjudicial en concentraciones mayores. Entre las cosechas más sensibles al boro se encuentran los árboles frutales de cítricos, que presentan daño foliar masivo a concentraciones de boro en el agua de riego mayores a 0,3 mg/l. (Figura 1 y 2)

Tipo de agua	Sensibles	Semitolerantes	Tolerantes
Excelente	< 0,33	< 0,67	< 1,00
Buena	0,33-0,67	0,67-1,33	1,00-2,00
Permisible	0,67-1,00	1,33-2,00	2,00-3,00
Uso dudoso	1,00-1,25	2,00-2,50	3,00-3,75
Inadecuada	> 1,25	>2,50	>3,75

**Figura 1.** Calidad del agua en función de la concentración de Boro.

Muy sensibles <0,5 mg/l de B	Sensibles 0,5-1 mg/l de B	Semitolerantes 1-2 mg/l de B	Tolerantes 2-4 mg/l de B
Limón	Aguacate	Papa	Tomate
Zarzamora	Uva	Girasol	Espárrago
	Naranja	Cebada	Palmera Canaria
	Melocotón	Trigo	Remolacha
	Pera	Millo	Alfalfa
	Cereza	Avena	Cebolla
	Ciruela	Batata	Nabo
	Caqui	Calabaza	Col
	Nuez	Olivo	Lechuga
	Manzana	Pimiento	Zanahoria
	Albaricoque		
	Judías		
	Trigo		
	Pomelo		
	Fresa		

**Figura 2.** Capacidad de algunos cultivos para absorber Boro.

En los procesos de desalación de aguas, en particular en los de agua de mar por ósmosis inversa no hay garantías en todos los casos de obtener concentraciones de boro inferiores a 1 mg/l, lo que conlleva una problemática e incertidumbre que debe ser resuelta.

## 1.2- La química del Boro

El boro es un elemento químico que pertenece al grupo IIIa del sistema periódico, junto al aluminio, galio, indio y talio. Su número atómico es 5 y su peso atómico relativo 10,81. No se encuentra en forma elemental en la naturaleza. Presenta una química compleja, más similar a la del silicio (grupo IV) que a la del resto de los elementos de su grupo.

En la naturaleza existen dos isótopos estables del boro: el  $^{11}\text{B}$  y el  $^{10}\text{B}$ . El primero se encuentra en un porcentaje del 80,18% mientras que el segundo en un 19,82% (IUPAC, 1998).

El boro se encuentra presente en la naturaleza, principalmente, en forma de boratos. Está ampliamente distribuido, tanto en el medio acuático como en el medio terrestre. La concentración en la que se puede encontrar es muy variada, oscilando desde los 10 mg/l en la corteza terrestre hasta los 4,5 mg/l en los océanos y no superando, normalmente, los 7mg/l según WHO (World Health Organization)) en las aguas continentales. Los boratos también están presentes en productos y minerales comerciales como se detalla en la tabla 3.

Substancia	Formula
<b>Bórax pentahidratado</b> <b>(tetraborato pentahidratado disódico)</b>	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>Bórax</b> <b>(tetraborato decahidratado disódico)</b>	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<b>Ulexita</b>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
<b>Colemanita</b>	$2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<b>Perborato sódico tetrahidratado</b>	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<b>Perborato sódico monohidratado</b>	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>Ácido bórico</b>	$\text{H}_3\text{BO}_3$
<b>Bórax anhídrido</b> <b>(tetraborato de disodio)</b>	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (amorfo)
<b>Óxido bórico</b>	$\text{B}_2\text{O}_3$ (amorfo)
<b>Boro</b>	B

**Figura 3.** Productos de boro de mayor a menor uso (WHO, 2004).

Las principales aplicaciones de laboratorio son la elaboración y preparación de: fibra de vidrio de calidad de aislamiento y textil, productos para lavado (perborato sódico), vidrio de borosilicato, pirorretardantes, fertilizantes y herbicidas agrícolas.

El boro entra en contacto con el medio ambiente a través de dos vías:

- Natural

a. Atmósfera. El boro puede entrar en contacto con el medioambiente en forma de partículas, a través de la meteorización de las rocas o de vapor, por la volatilización del agua de mar y la actividad volcánica.

b. Medio acuático y terrestre. La incorporación del boro se produce fundamentalmente por meteorización.

- Antropogénica: Las emisiones debidas al hombre son mucho menos significativas que las naturales.

a. Atmósfera. Las emisiones a la atmósfera son debidas a las operaciones de extracción, de fabricación de vidrio y cerámica, a la quema de productos agrícolas y basuras, tratados o con restos de productos de boro y a las centrales eléctricas de carbón y petróleo.

b. Medio acuático y terrestre. La incorporación se produce por la utilización de boratos/perboratos en la limpieza de los hogares e industrias (a través de las aguas residuales generadas) y lixiviados procedentes del tratamiento de papel y madera.

El boro es absorbido por las partículas del suelo, dependiendo de las características del mismo: pH, salinidad, contenido en materia orgánica, arcilla, óxidos de hierro y de aluminio. En las aguas continentales superficiales depende de factores como la naturaleza geoquímica de la superficie de drenaje, la proximidad a regiones costeras y de la incorporación de vertidos de efluentes industriales y urbanos. Las concentraciones medias en las aguas de Europa, Pakistán, Rusia y Turquía suelen ser inferiores a 0,6 mg/L. Las concentraciones de boro en el agua de Japón, Sudáfrica y América del sur están por lo general por debajo de 0,3 mg/L. En las aguas 0,1 mg/L, alcanzando concentraciones de 0,4 mg/L en muchos casos (WHO, 2004).

El boro presente en el agua se encuentra, de forma natural, como ácido bórico  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  e ión borato  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ , formando un equilibrio, en el que la especie predominante es el ácido bórico, con independencia de que la fuente de boro sea el ácido bórico o uno de los boratos. Esto es



debido a que el ácido bórico es un ácido muy débil con una constante de disociación,  $pK_a$ , de 9,15. A pH superiores a 10, el anión borato  $B(OH)_4^-$ , empieza a ser la especie dominante.

Las concentraciones de boro en el aire oscilan entre  $<0,5 \text{ ng/m}^3$  y  $80 \text{ ng/m}^3$ , con un promedio, en todos los continentes, de  $20 \text{ ng/m}^3$ .

## 2-Química verde y Líquidos iónicos

### 2.1-Química verde

La química verde se define como aquella filosofía de trabajo que implica la utilización de herramientas y caminos alternativos que prevengan la contaminación, y en este sentido se refiere tanto al diseño de la estrategia de síntesis como al tratamiento de los posibles productos secundarios que se devengan de dicha ruta. Para ello, esta filosofía ha seguido unas pautas de actuación basadas en el sentido común y que, aunque complicadas de cumplir en muchos casos, sirven para minimizar los efectos nocivos derivados de la práctica de la química.

He aquí dichas pautas, resumidas en doce puntos:

- 1-Es mejor prevenir los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez formados.
- 2-La ruta sintética debe ser diseñada con el objetivo de maximizar la incorporación de los materiales usados en el producto final.
- 3-La metodología sintética debe procurar generar el número mínimo de sustancias tóxicas para el ser humano y el medio ambiente.
- 4-Los productos químicos diseñados deben ser eficaces a la par que inocuos.
- 5-El uso de sustancias auxiliares, como por ejemplo, los disolventes, debe ser evitado si es posible.
- 6-Los requerimientos energéticos de la ruta sintética también deben ser tenidos en cuenta y minimizados. Las reacciones deben llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica cuando sea posible.
- 7-Las materias primas deben ser renovables cuando sea técnica y económicamente posible.
- 8-La derivatización debe ser evitada en lo posible.
- 9-Los reactivos catalíticos (mejor si son selectivos) serán elegidos prioritariamente antes que los reactivos estequiométricos.
- 10-Los productos químicos deben ser diseñados de modo que al final de su vida útil se descompongan en compuestos inocuos.
- 11-La metodología analítica debe ser usada para poder controlar los procesos, evitando al formación de sustancias peligrosas.
- 12-Las sustancias y el estado físico de éstas debe ser elegido con cuidado de modo que se eviten potenciales situaciones de riesgo, como explosiones o fuegos.

Es evidente que este planteamiento resulta muy atractivo a la hora de ser vendido, pero no tanto a la hora de ser aplicado, ya no solo por los problemas económicos que se plantearían en el trabajo a gran escala (resaltando la dificultad de todo el rediseño del proceso) sino por los problemas intrínsecos que se plantean en todo proceso de diseño químico, esta vez con las limitaciones que estos doce puntos sugieren. Además, la contaminación, que es en último aspecto lo que se trata de evitar, agrupa a una gran cantidad de aspectos a tener en cuenta, desde contaminación aérea, acuosa o terrestre a niveles de toxicidad como la toxicidad cancerígena, crónica o desconocida. También cabe considerar los distintos niveles de contaminación y la contaminación a los distintos tipos de seres vivos y tejidos que los conforman. Por lo tanto, a la hora de clasificar la toxicidad de una sustancia o proceso, se requiere una gran cantidad de información y trabajo.

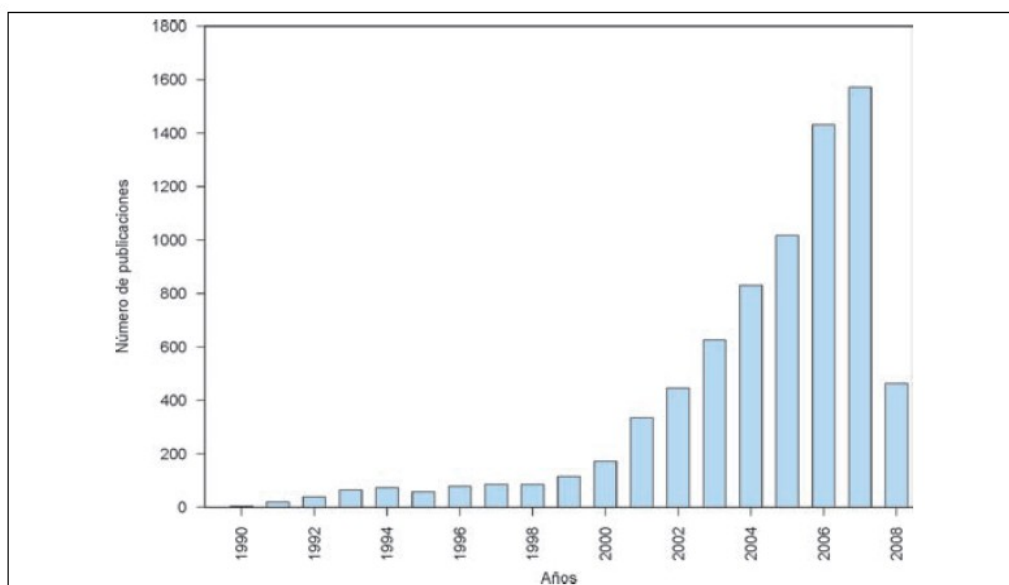
## **2.2-Líquidos iónicos**

Un líquido iónico es un compuesto iónico se encuentra en fase líquida, es decir, se dispone de un líquido que está formado exclusivamente por iones. El cloruro sódico disuelto en agua no es un líquido iónico porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro sódico fundido es un líquido iónico porque es un líquido formado únicamente por iones. La temperatura a la que este compuesto se encuentra en fase líquida es de unos 800°C, demasiado elevada para efectuar la mayor parte de las reacciones químicas. Además, es excesivamente reactivo para que se comporte como mero disolvente. Por ello, a pesar de ser líquido iónico, sus propiedades impiden que pueda emplearse como un medio líquido para efectuar transformaciones químicas.

Inicialmente estos líquidos se diseñaron para ser utilizados como disolventes, pero en los últimos años se ha investigado su capacidad para actuar como soluto en diferentes operaciones.

La singularidad de sus propiedades ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que se pueden efectuar reacciones químicas.

La estructura atómica de estos compuestos les confiere unas propiedades particulares que les permiten ajustarse a algunos de los aspectos más destacados de la química verde. Ciertamente, también cuentan con algunos aspectos negativos, pero la posibilidad de aprovechar sus ventajas en ciertos procesos no puede ser desechada de antemano sin haberlos estudiado previamente. Es por ello que la cantidad de trabajo que se publica cada año crece de forma exponencial.

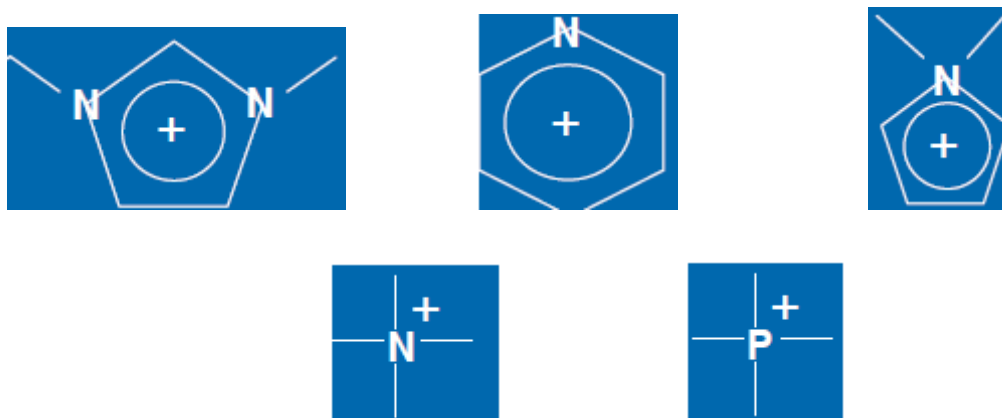


**Figura 4.** Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos. ISI of Web Science. Los datos correspondientes al 2008 corresponden a los primeros meses.

### 2.2.1-Composición

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. Dependiendo del catión por el que están compuestos los líquidos iónicos se dividen en diferentes grupos entre ellos los más habituales las sales de imidazoles, los fosfonios, amonios, y los sulfonios mientras que los aniones están constituidos por una gran variedad de elementos químicos.

Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El diseñador del líquido iónico dispone de un componente, el catión, principal responsable del comportamiento químico y de otro, el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas.



**Figura 5.** Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas). Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro sódico. Sin embargo, al partir de dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión, muy asimétrico no puede lograrse un empaquetamiento que de lugar a una estructura compacta razón por la que hasta un pequeño aporte de energía puede separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido.

### **2.2.2-Propiedades**

La elección de un extractante como medio en el que efectuar una reacción química se realiza en función de una serie de características:

- Intervalo de la temperatura de operación.
- Comportamiento ambiental.

a las que hay que añadir otros elementos representativos como seguridad, pureza necesaria, costes de inversión y de operación, que deben analizarse para seleccionar los extractantes empleados en procesos de fabricación.

Una de las propiedades más importantes y singulares de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Como su volatilidad es tan baja, se les considera no volátiles. Datos tan importantes en componentes orgánicos como los valores de la presión de vapor, punto de ebullición, presión crítica o calor de vaporización, entre otros, carecen de interés general en el caso de los líquidos iónicos y por ello no es necesario realizar su determinación.

Un segundo grupo de propiedades de los líquidos iónicos, tensión superficial, calor específico, conductividad térmica, etc., tienen interés para realizar la transferencia de datos desde un dispositivo experimental a los dispositivos que conducen al equipo comercial por lo que su medida sólo se necesita cuando se abordan los problemas del cambio de escala en operaciones con líquidos iónicos.

Finalmente hay un tercer grupo de propiedades que es preciso conocer para poder evaluar la adecuación de un líquido iónico como medio para llevar a cabo una operación química. Estas propiedades se comentan a continuación y son muy sensibles a la pureza del líquido iónico.

**DENSIDAD.** Se ha medido esta propiedad física para la mayor parte de los líquidos iónicos ya que cualquier aplicación requiere conocer su valor. En general todos tienen menor densidad que el agua. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena de alcanos que rodean al catión. A medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad.

**VISCOSIDAD.** La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos. Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que

los medios de reacción convencionales. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius, que en los disolventes moleculares. Sus coeficientes de viscosidad a temperatura ambiente se encuentran entre 10 y 1000 centipoises. También esta propiedad se modifica con el número de carbonos del catión. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de las cadenas de alcanos.

**PUNTO DE FUSIÓN.** El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse el líquido iónico como disolvente. Se puede disponer de líquidos iónicos en un intervalo cercano a los 300° ya que la temperatura de fusión en este tipo de compuestos varía desde 90°C hasta 200°C. La baja presión de vapor junto al amplio intervalo de temperatura de los líquidos iónicos constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible.

**ESTABILIDAD TÉRMICA.** La descomposición térmica define el límite superior del intervalo de temperatura en el que pueden utilizarse. Muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo como medio para efectuar reacciones químicas. En general, la temperatura a la que tiene lugar reacción química para optimizar sus resultados es bastante más pequeña que la temperatura a la que se inicia el proceso de descomposición del líquido iónico. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación pero con su aplicación no se garantiza que la descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos isoterms aportan unos resultados más fiables para asegurar la estabilidad térmica, requisito imprescindible para operar a temperaturas próximas al límite medido por TGA.

**SOLUBILIDAD.** Aunque se dispone de una serie de parámetros con los que seleccionar el disolvente apropiado para una determinada aplicación, el más empleado para describir el comportamiento disolvente-soluto es la polaridad. La forma de abordar la polaridad en disolventes moleculares no puede extrapolarse a los líquidos iónicos por que es preciso tener en cuenta las complejas interacciones entre soluto y disolvente mediante coeficientes que expresen la contribución de cada una de ellas. A partir de las medidas experimentales en distintos sistemas constituidos por combinaciones moléculas-líquidos iónicos se han calculado estos coeficientes. Sus valores aportan información para seleccionar el disolvente adecuado para una aplicación determinada. Debido a su naturaleza iónica y a su composición orgánica los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos.

**TOXICIDAD.** Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que las medidas de su toxicidad química en el aire (TLV y MAK) sean irrelevantes. Las medidas de LD50 son adecuadas para conocer su efecto cuando se ingieren por la boca o por la piel. Esta medida de la toxicidad pone de manifiesto que hay grandes diferencias entre los distintos líquidos iónicos y que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales.

**PELIGROS.** Algunos líquidos iónicos son reactivos y corrosivos (por ejemplo los obtenidos a partir de tricloruro de aluminio), pero la gran mayoría son mucho más seguros que los disolventes orgánicos. Se consideran compuestos no inflamables debido a su baja presión de vapor. Su naturaleza no inflamable hace que disminuya considerablemente el riesgo de fuegos e incendios que presentan los disolventes orgánicos utilizados en la industria.

REACTIVIDAD. Algunos líquidos iónicos son sensibles, sufren modificaciones en su estructura o en su comportamiento al agua por lo que deben emplearse en ambientes secos, pero otros son hidrofóbicos y pueden emplearse en atmósferas húmedas.

#### Aplicaciones

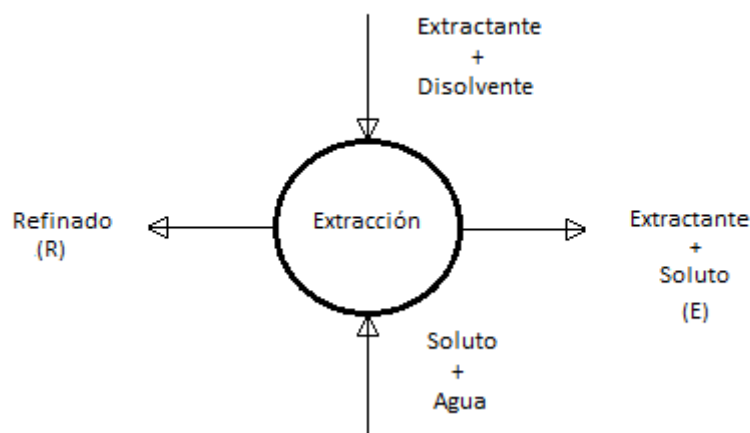
- Electrolito (procesos electroquímicos, baterías, célula de combustible, célula fotovoltaica)
- Ingeniería Química: extracción, separación, membranas, destilación extractiva
- Síntesis: inmovilización de catalizador, aumento de actividad (bio)catalítica, incremento de solubilidad de los reactantes

### 3-Técnicas de extracción

#### 3.1-Extracción líquido-líquido

Distinguimos entre dos tipos de extracción:

- Extracción simple: Esta técnica se basa en una única extracción en la que produce por difusión o solubilización del soluto en el disolvente mientras que en el proceso químico se dan reacciones químicas entre el soluto y el extractante. Se utiliza un dispositivo sencillo en el que la mezcla y la separación tienen lugar en el mismo recipiente, como puede ser un embudo de decantación, un recipiente generalmente de vidrio que tiene forma de pera o de cilindro, que se cierra con un tapón por la parte superior y con una llave por la parte inferior para recoger el refinado. El volumen del embudo tiene que ser dos o tres veces mayor a la suma de los volúmenes de las fases para que la agitación se pueda realizar de forma adecuada. Esta agitación permite aumentar la superficie de contacto entre las fases facilitando el equilibrio.



**Figura 6.** Esquema de una extracción simple

- Extracción continua: La extracción continua o múltiple realiza la separación de una manera sistemática que se efectúa en una serie de n-tubos de extracción en los cuáles la fase inferior permanece estacionaria mientras que la superior es móvil en el curso de n-1 transferencias.

### 3.1.1- Extracción simple

#### 3.1.1.1- Etapas

Esta operación consta en nuestro caso de tres etapas:

1. Extracción
2. Stripping
3. Washing

Extracción: En esta etapa intervienen la fase de alimentación, que está compuesta de:

- una sal inorgánica que eleva la densidad de la fase acuosa mejorando la extracción y facilita la separación de las fases evitando la formación de emulsiones. En este proyecto y con el objetivo de simular el agua de mar la sal elegida es NaCl con una concentración de 0,5M.
- El soluto a extraer, en nuestro caso el  $H_3BO_3$  en diferentes concentraciones que varían de 170 a 7000 mg/L

Es importante mantener un pH relativamente neutro en la fase de alimentación antes de la extracción ya que como se demostrará más adelante los pH muy ácidos o muy básicos impiden una buena extracción.

Propiedades del ácido bórico	
Fórmula	$H_3BO_3$
Pureza	99,5%
Peso molecular:	61,83g/mol
Punto de fusión	185°C
Marca	Merck KGaA Germany

**Figura 7.** Propiedades del ácido bórico

La fase orgánica consiste en una disolución de extractante en un disolvente orgánico de baja densidad, bajo coste y que no afecte al proceso de extracción, en nuestro caso utilizamos el keroseno. Aunque el uso de extractante puro podría ser beneficioso en términos de extracción obtenida, la mayoría de líquidos iónicos son muy viscosos lo que conduce a velocidades de transferencia reducidas.

Propiedades del keroseno	
Pureza	99%
Peso molecular:	170,37g/mol
Punto de ebullición	190-250°C
Densidad	0,78
Marca	Fluka, SIGMA-ALDRICH CHEMIE
Peligrosidad	Nocivo

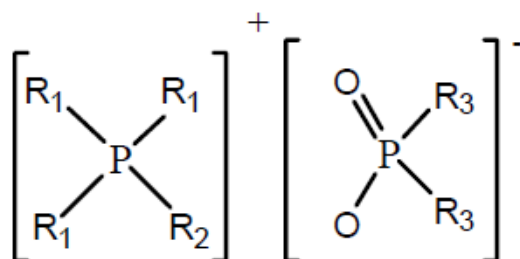
**Figura 8.** Propiedades del keroseno

El extractante es el componente de la fase orgánica que reacciona con el soluto de la fase de alimentación.

Sus principales características han de ser:

- gran capacidad de extracción del soluto
- selectividad hacia el soluto a extraer
- velocidades de extracción y reextracción aceptables
- extracción del soluto al pH deseado
- solubilidad en disolventes orgánicos
- relativa insolubilidad en la fase acuosa
- baja volatilidad y toxicidad
- ser relativamente económico

Para este proyecto el extractante utilizado es el trihexil(tetradecil)phosphonio bis 2,4,4-(trimetilpentil)phosphinato, llamado comercialmente IL Cyphos 104.



$R_1 = \text{hexyl}$   $R_2 = \text{tetradecyl}$   $R_3 = \text{2,4,4-trimethylpentyl}$

**Figura 9.** Estructura del IL Cyphos104

A partir y con tal de simplificar las ecuaciones de extracción a la parte catiónica del Cyphos104 le llamaremos  $R_3R^+P$  y a la parte aniónica  $Cy^-$ .

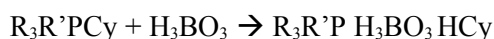
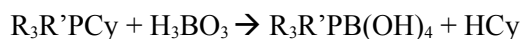
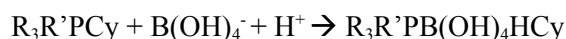
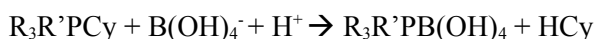


Propiedades del Cyphos 104	
Fórmula:	C40H85O2P2
Pureza	93,7%
Contenido de H <sub>2</sub> O	1,2%
Peso molecular:	660,05g/mol
Viscosidad	805,8 cP
Densidad	0,892
Marca	CYTEC

**Figura 10.** Propiedades del Cyphos 104

En esta etapa es donde se produce la extracción propiamente dicha y el extractante reacciona con el Boro haciendo que una parte importante de este se desplace de la fase de alimentación a la fase orgánica.

En un inicio no se sabe con seguridad que reacción se produce entre el Boro y el extractante por lo que se plantean cuatro reacciones posibles descritas a continuación:



Stripping:

La fase stripping es la encargada de recuperar el Boro que tenemos en la fase orgánica, es decir el que hemos extraído en la primera etapa y por tanto de dejar el extractante limpio para otras extracciones.

Al igual que en la primera etapa esta consiste en poner en contacto la fase stripping y la fase orgánica para así permitir el paso del Boro hacia la fase stripping.

Esta fase está compuesta de 0,3M de NaCl para permitir una mejor solubilización del Boro extraído hacia la fase stripping y 0,2M de NaOH ya que la sosa reacciona con el boro dejando libre el extractante para su recuperación.

Washing:

La solución de limpieza se utiliza en sucesivas extracciones como etapa de acondicionamiento de la fase orgánica para la nueva extracción.

Es una solución 0,5 M de NaCl. Una forma de comprobar la eficacia de la solución de limpieza es midiendo su pH una vez utilizada, ya que es posible que durante el stripping haya aumentado el pH de la fase orgánica cosa que impediría una buena extracción, con esta solución pretendemos dejar la fase orgánica próxima a pH neutro para una buena reutilización.

### 3.1.1.2- Aplicaciones de la extracción líquido-líquido

La técnica de extracción líquido-líquido se utiliza ampliamente con los siguientes fines:

- Como técnica de separación, considerablemente, en productos provenientes del petróleo.
- Para la concentración de trazas.
- Para realizar estudios teóricos de equilibrios en disolución. La utilización correcta de esta técnica permite determinar constantes de equilibrio tales como constantes de acidez, de estabilidad de complejos y de productos de solubilidad.
- En procesos metalúrgicos, se utiliza en la purificación de uranio y recuperación de combustibles utilizados en la industria nuclear.

### **3.1.1.3- Ventajas e inconvenientes**

La extracción líquido-líquido es un método de separación rápido, simple y eficaz, mas económico que otras operaciones como la destilación al vacío.

Los principales inconvenientes de este proceso son: la dificultad de automatización, que el proceso completo consta de varias fases, las pérdidas de fase orgánica que se pueden producir y la necesidad de usar grandes cantidades de disolventes que en algunos casos pueden ser tóxicos o inflamables.

## **3.2- Extracción con membranas**

Una membrana líquida es una película líquida que separa dos fases sobre las que ejerce un control selectivo de transferencia de materia y de energía.

En los procesos de separación utilizando membranas líquidas se utiliza una fina película para transportar el soluto desde la fase de alimentación hasta la fase receptora o stripping.

La membrana líquida utilizada está formada por una fase orgánica en la que se encuentra disuelto el extractante.

La fuerza impulsora generalmente es un gradiente de potencial químico, que puede ser expresado también en términos de concentraciones. La separación, en cambio, se debe a diferencias no solamente de difusividad, sino también de solubilidad en la película líquida.

Existen tres tipos genéricos de membranas líquidas:

- Membranas de volumen
- Membranas líquidas emulsionadas
- Membranas líquidas soportadas

En nuestro proyecto nos centraremos en las membranas líquidas soportadas.

### **3.2.1-Membranas líquidas soportadas (SLM)**

En una membrana líquida soportada existen tres componentes básicos la composición de los cuales determina sus propiedades separadoras: el soporte (1), el disolvente (2) y el extractante o agente transportador (3).

- 1- La mayoría de soportes utilizados en SLM son membranas de microfiltración con un tamaño de poro de entre 0,1 y 1 micra. A lo largo de la historia de estas membranas se ha utilizado tanto soportes hidrofílicos como hidrofóbicos. La elección del soporte es importante y depende fundamentalmente de la solución que se quiera inmovilizar, en nuestro caso el Cyphos 104+ keroseno.

Las características de estos soportes son:

- Elevada porosidad
  - Tamaño de poro pequeño
  - No ser muy gruesa
  - Tener resistencia mecánica
  - No tener reactividad química con la fase orgánica
  - Alta estabilidad
- 1- El disolvente constituye la parte fundamental de las SLM en tanto que es el medio en el que se disolverá el agente transportador o extractante y que separará las fases acuosas de alimentación y stripping, debe cumplir la condición básica de ser altamente inmiscible en las fases acuosas.
  - 2- Finalmente por lo que se refiere al extractante, se han utilizado una gran variedad de moléculas de diferente naturaleza para preparar SLM.

Muchos de los agentes transportadores utilizados se usaban previamente en sistemas de separación líquido-líquido pero, dada la necesidad de realizar separaciones cada vez más selectivas también se han sintetizado nuevos extractantes con la estructura más adecuada para interaccionar con la especie de interés.

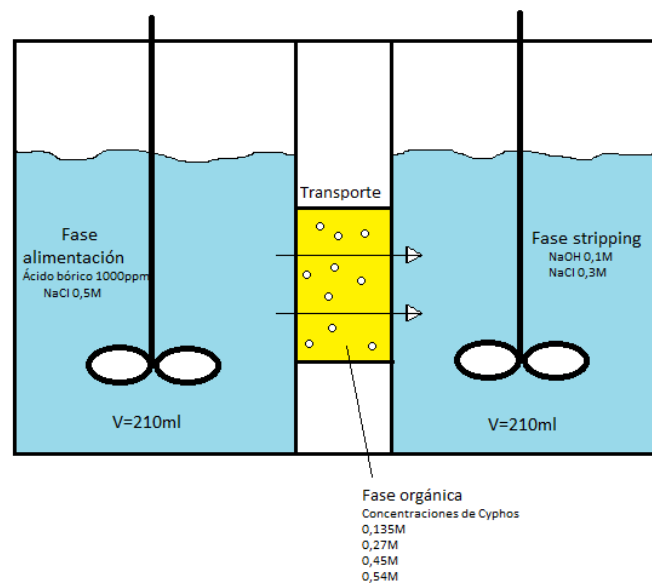
En general las SLM constituyen un sistema de separación muy apropiado para aminoácidos, ácidos, productos farmacéuticos, enantiómeros, etc. pero entre todas las especies transportables destacan los iones metálicos a los que se dedica la mayor parte de publicaciones relativas a las SLM.

El principal inconveniente de estas membranas es la pérdida gradual de fase orgánica hacia las fases acuosas debido a la formación de emulsiones que se originan en las interfaces entre la membrana y las fases acuosas. En este proceso de degradación también puede influir una diferencia de presión entre las disoluciones que separa la membrana que desplaza la solución orgánica de los microporos al soporte. La pérdida de extractante orgánica es un inconveniente no solo por el gasto económico sino que también puede llegar a producir una contaminación de las fases acuosas.

Por otra parte las principales ventajas de este tipo de membranas son:

- Cantidad de disolvente orgánico muy pequeña
- Riesgo de contaminación mínimo (se pueden tratar sustancias peligrosas)
- La extracción y la recuperación del analito tienen lugar en una misma etapa
- Fácil automatización

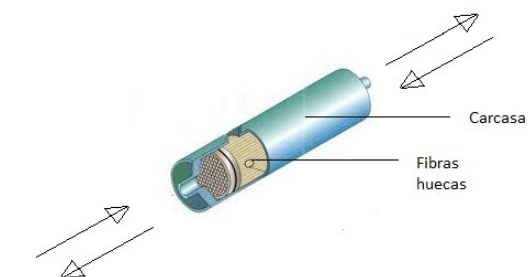
- Bajo coste
- Selectivas y aptas para procesos de purificación



**Figura 11.** Esquema de funcionamiento de las SLM con los valores empleados en los diferentes experimentos.

### 3.2.2- Membranas líquidas soportadas en módulo de fibras huecas con renovación de la membrana (Hollowfiber with renewal liquid membrane, HFRLM)

Con el propósito de disminuir los inconvenientes de las SLM se desarrolla la tecnología de membranas con fibras huecas. Este módulo consiste en una carcasa hecha de un material no poroso en el exterior y en el interior se encuentran las fibras huecas que recorren todo el interior de la carcasa.



**Figura 12.** Esquema de una HFRLM

Por el interior de las fibras recorre una emulsión de stripping y extractante cuyo objetivo es impregnar las fibras de extractante y recoger el Boro extraído. Por el exterior de las fibras

recorre la solución de alimentación que al estar en contacto con las fibras impregnadas de orgánico reacciona con este y se produce el transporte.

La fase emulsionada sale por un lateral de la carcasa mientras que la fase alimentación sale por el lado opuesto.

En este tipo de membranas es importante mantener un control de las presiones y caudales de las dos fases para evitar romper la membrana o que se mezclen las dos fases, cosa que provocaría el fallo del experimento.

Estas membranas obtienen en principio una mayor extracción de Boro que las SLM puesto que el área de contacto es muy superior a estas.

En principio, la transferencia de materia está gobernada por fenómenos difusionales mientras que, la selectividad de la separación depende de la solubilidad en la membrana de las diferentes especies presentes en la alimentación siendo únicamente necesaria una ligera energía externa (agitación o bombeo) que favorezca el contacto entre las fases. Sin embargo, es habitual añadir un extractante selectivo a la membrana con el fin de aumentar la eficacia debido a su alta selectividad. En esta situación, el transporte se efectúa mediante un mecanismo de reacción

## **4-Parte experimental**

En esta parte del proyecto se explica el procedimiento utilizado para realizar los diferentes experimentos realizados en el laboratorio y se muestran los resultados obtenidos. A continuación se mostrará el modelo obtenido a partir de los datos experimentales.

### **4.1-Análisis del Boro**

Existen diferentes métodos para medir la concentración de boro, a través de la absorción atómica, absorción molecular o mediante valoración. En este proyecto, sin embargo, se ha utilizado el método espectrofotometría de absorción molecular utilizando el azometine-H como agente colorante cuyo procedimiento se describe a continuación.

El azometine-H corresponde al ácido 8-hidroxi (2-hidroxibencildiamino) naftalen-3,6-disulfónico, un sólido de color naranja claro soluble en agua. El método del azometine-H se basa en la formación de un complejo de color amarillento entre el  $H_3BO_3$  y el azometine-H, por este motivo la formación de este complejo debe producirse a un pH máximo de 5,2 por el que se utiliza una solución tamponadora para regular el pH a 4,5 para tener todo el Boro en forma de  $H_3BO_3$ .

Este método será preciso para concentraciones de entre 0 y 30 microgramos por lo que tendremos que preparar diluciones de nuestras muestras para que entren en este rango, basándonos en suposiciones y en datos de otros trabajos similares se intenta diluir todas las muestras de manera que queden a una concentración de 20 microgramos.

#### 4.1.1-Material y equipo utilizado



Material utilizado	
Matraces 25ml	Micropipetas y puntas
Cuentagotas	Balanza
Espátula	Vasos de precipitado

Figura 13. Espectrofotómetro UV-visible

#### 4.1.2- Reactivos utilizados

Reactivos	
Acetato de amonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Azometine-H $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S}_2$
Ácido acético glacial $\text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Ácido Bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$	

#### 4.1.3- Procedimiento

I. Preparación de las distintas disoluciones:

- Solución de azometine: La preparamos a partir de 1g de azometine-H y 2g de ácido ascórbico por cada 100ml de agua bidestilada. Para cada muestra se utilizaran 5ml. Se suele preparar 5-10ml de más con el propósito de asegurar tener suficiente volumen para cada muestra en caso de cualquier tipo de error. A la hora de preparar estas soluciones hay que adicionar ligeramente temperatura para facilitar la completa disolución del azometine.
- Solución tampón de pH 4,5: Disolvemos de 100g de acetato de amonio en un vaso con 40ml de agua bidestilada y añadimos 60ml de ácido acético glacial. En caso de tener un pH superior a 4,5 llevar al pH establecido con ácido acético glacial. Utilizaremos 5ml de esta solución en cada muestra.
- Solución patrón: Se trata de una solución de 10mg/L de boro que prepararemos cogiendo 1ml de nuestra solución madre de 1000mg/l de boro y diluyéndola en un matraz de 100ml con agua bidestilada.

II. Preparación de las muestras y los patrones

Tanto las muestras como los patrones se preparan en matraces de 25ml.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Adicionar 5ml de solución tamponadora
- A continuación se añadirán distintos volúmenes de muestra intentando obtener una concentración de 20mg/l, para los patrones se añadirán 0,1,2 y 3ml para obtener los patrones de 0,10,20 y 30 mg/l respectivamente
- Una vez añadidas las muestras procedemos a añadir 5ml de la solución de azometine-H.
- Por último enrasamos los matraces aforados con agua bidestilada y los agitamos con el propósito de homogenizar la mezcla y favorecer la formación del complejo.
- Una vez preparadas las muestras hay que dejar que el azometine-H reaccione durante dos horas, tiempo necesario para garantizar la completa formación del complejo. Una vez pasado este intervalo de tiempo se han de analizar las muestras sin tardar demasiado.

### III. Procedimiento de medición de las muestras

Primero que todo tenemos que encender el espectrofotómetro media hora antes del análisis de las muestras.

Una vez dispuestos a analizar procedemos a configurar el espectrofotómetro, es decir a introducir la longitud de onda a la que queremos trabajar, en nuestro caso 415nm y en que rango de microgramos y absorbancia queremos trabajar, también ajustamos el número de patrones que vamos a introducir y marcamos la opción de 'intercepción por la ordenada de origen para reducir errores.

A continuación y asegurándonos que las cubetas de cuarzo es tan limpias y secas y no presentan imperfecciones que puedan interferir en los resultados procedemos a hacer el autocero colocando una muestra del patrón cero en el soporte posterior y una en el soporte anterior, a continuación manteniendo el soporte con patrón cero en el soporte posterior introducimos los diferentes patrones en el soporte anterior indicándole al espectrofotómetro a que concentraciones están preparados.

Por último se procede al análisis de las muestras siempre manteniendo el patrón cero en el soporte posterior y leyendo las muestras tres veces para minimizar errores.

## 4.2- Extracción simple

Con estos experimentos intentaremos determinar cuales son las condiciones óptimas de extracción.

### 4.2.1- Reactivos y equipo utilizado

Los reactivos utilizados para la extracción líquido-líquido son:

- $\text{H}_3\text{BO}_3$
- $\text{NaCl}$
- $\text{NaOH}$
- Keroseno
- $\text{HCl}$
- Cyphos 104

Equipo y material utilizado:

Embudo de decantación: es el medio en el que ponemos en contacto las fases primero de alimentación y orgánica y a continuación orgánica y stripping. Tiene un volumen de 60ml y esta compuesto por una válvula de vaciado en la parte inferior para poder separar adecuadamente la fase acuosa de la fase orgánica.



Balanza: Se utiliza una balanza de la marca COBOS con una precisión de 0,001g y admite pesos de asta 300g.





Agitador magnético: Lo utilizamos para mezclar, calentar y disolver los diferentes reactivos. Es de la marca Selecta, modelo Agimatic-N; permite agitar hasta 10L, con una velocidad de agitación que va desde 60 rpm hasta 1600 rpm, y calentar de 0 °C a 100 °C.



Agitador de vaivén: Se utiliza para agitar los embudos de decantación. En esta etapa se produce una emulsión entre la fase acuosa y la fase orgánica y donde se produce el transporte de boro. El agitador es de marca SBS y tiene una velocidad de agitación de 140rpm.



pH-metro: Lo utilizamos para medir el pH de las muestras después de la extracción. Es de la marca Crison modelo pH 2000. Dispone de un electrodo de vidrio para la medida del pH y un error de 0,01ud.



Material utilizado	
Vasos de precipitado	Probetas
Pipetas automáticas y puntas	Pinzas
Cuentagotas	Soportes
Espátulas	Viales de cristal
Matraces aforados	Tubos de plástico

## 4.2.2- Procedimiento

Extracción:

- I. Etiquetar los embudos con las características de la fase alimentación o la fase orgánica (dependiendo del experimento) para no dar lugar a confusiones.
- II. Añadir 7ml de la fase acuosa y 7ml de la fase orgánica. Se añaden los mismos volumen de cada fase para simplificar los cálculos de extracción de manera que podemos calcularla de la siguiente manera:

$$\% \text{Extracción} = \frac{[B]_{\text{org}}}{[B]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

- III. Colocar los embudos de decantación en el agitador de vaivén y agitarlos durante 20 minutos a 140rpm.
- IV. Colgar los embudos en las pinzas y dejar reposar durante unas 24 horas aproximadamente para obtener una completa separación de fases. Es importante en los primeros minutos observar y anotar el aspecto y la rapidez con la que se separan las fases.
- V. Abrir la válvula de vaciado e introducir las fases de alimentación en los viales.
- VI. Limpiar el tubo de la parte inferior del decantador con papel para evitar contaminar la fase stripping.

Stripping:

- I. Introducir 7ml de la fase stripping en los embudos de decantación.
- II. Repetir los pasos III-IV-V del proceso de extracción.

Washing:

- I. Añadir 7ml de la solución de NaCl en los embudos de decantación.
- II. Repetir los pasos III-IV-V.
- III. Medir el pH de las muestras de lavado y comprobar que se ha llegado a un pH neutro, en caso de tener un pH básico repetir el proceso de limpiado.

## 4.2.3- Experimentos realizados

Para lograr el objetivo de este proyecto se realizan varios experimentos con distintas condiciones con el propósito de determinar las condiciones óptimas de extracción y a partir de estos datos obtener un modelo que nos permita prever la extracción de Boro.

En los diferentes experimentos se ha estudiado el efecto de:

- Variación de la concentración de extractante
- Variación de la concentración de boro (isotermas)
- Efecto del pH en el % de extracción
- Capacidad de reextracción del extractante.

#### 4.2.3.1- Variación de la concentración de extractante

Con este experimento se pretende estudiar la influencia de la concentración del extractante en el proceso de extracción.

Se realizan dos tandas de siete ensayos en los que variaremos la concentración del extractante entre 0M y 0,54M utilizando siempre como disolvente orgánico el keroseno. En cada ensayo se realizara una extracción seguida de un stripping.

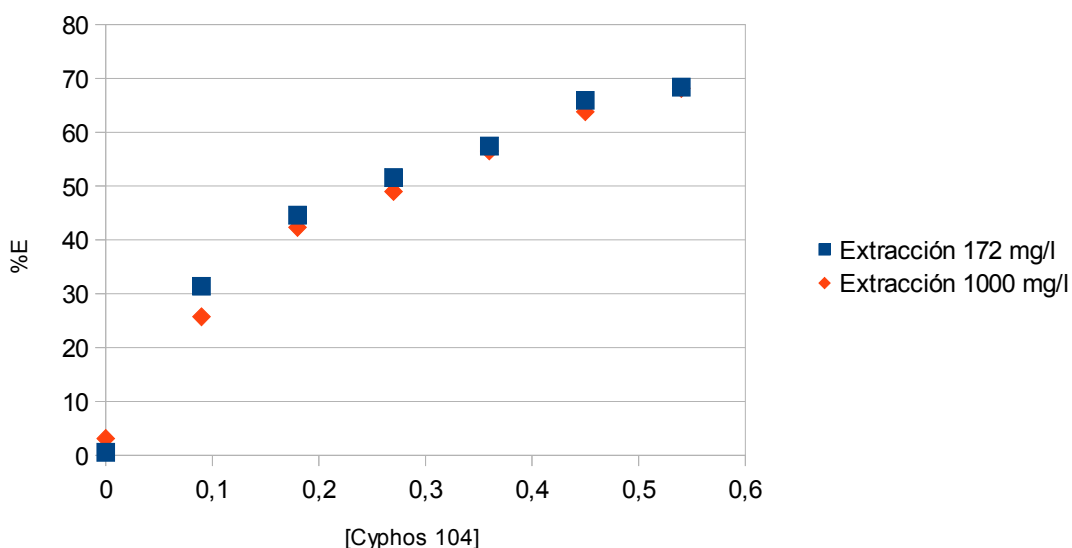
Condiciones de trabajo:

Fase alimentación: Para la primera tanda 172mg/l de Boro y 0,5M de NaCl y para la segunda tanda 1000 mg/l de Boro y 0,5M de NaCl.

Fase stripping: 0,2M NaOH 0,3M NaCl.

Fases orgánicas:

0M   0,09M   0,18M   0,27M   0,36M   0,45M   0,54M   [Cyphos 104]



**Figura 14:** Variación del porcentaje de extracción a distintas concentraciones de extractante para una concentración de 172mg/l y 1000 mg/l de Boro

Como se puede apreciar en los gráficos el porcentaje de extracción aumenta conforme aumenta la concentración del extractante. En consecuencia el ensayo con una concentración de 0,54M es en el que más extracción obtenemos alcanzando un 69,93% y un 68,14% respectivamente. Otro dato significativo es el obtenido a concentración 0M que nos muestra que el disolvente (keroseno) por si solo no tiene prácticamente capacidad de extracción. Otro dato que podemos extraer de este gráfico es que la concentración de Boro no influye significativamente en el porcentaje de extracción obtenido.

#### 4.2.3.2- Variación de la concentración de Boro

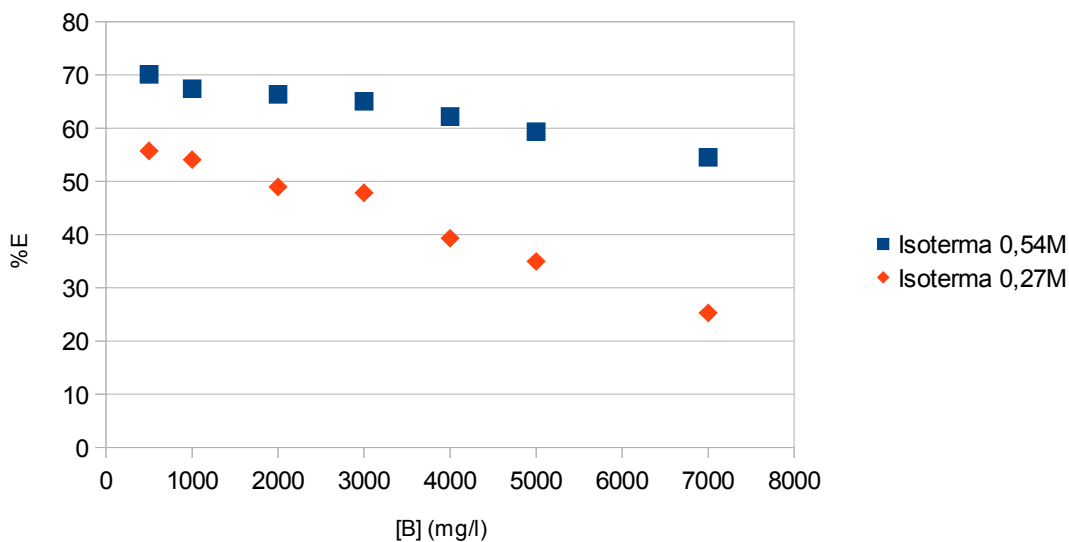
Estos ensayos se han llevado a cabo para determinar la distribución del boro entre la fase acuosa y la fase orgánica, es decir, para obtener una curva de equilibrio (isoterma) gracias a estos experimentos también podemos apreciar el efecto de la concentración de Boro en el porcentaje de extracción obtenido.

Se han realizado dos curvas de equilibrio formadas cada una por siete puntos, una para una concentración constante de Cyphos 104 de 0,54M y otra para 0,27M.

En ambas isotermas se utilizan las mismas fases de alimentación formadas por 0,5M NaCl y las siguientes concentraciones de Boro:

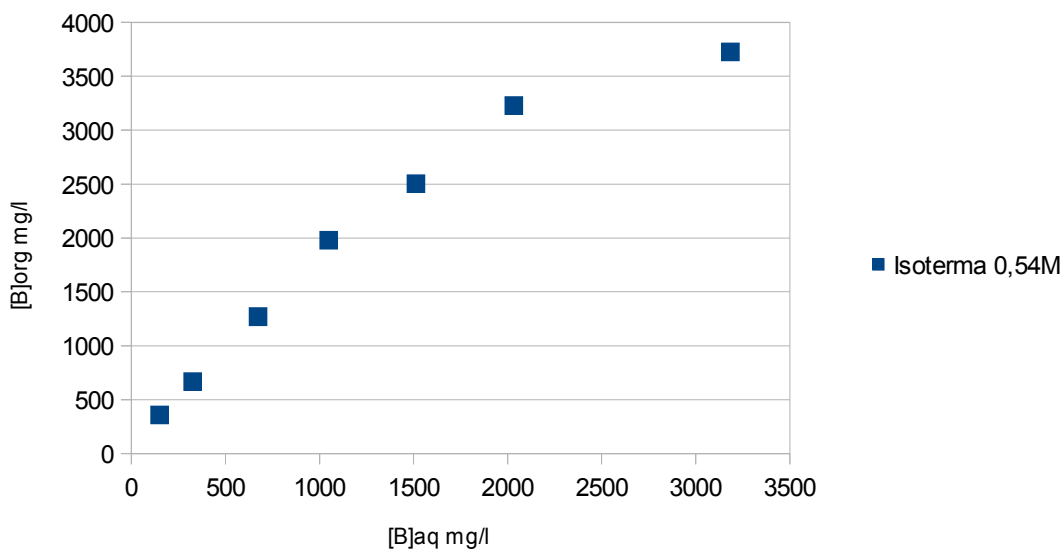
500mg/l    1000mg/l    2000mg/l    3000mg/l    4000mg/l    5000mg/l    7000mg/l

Para la fase stripping al igual que en el experimento anterior se utiliza 0,2M de NaOH y 0,3M NaCl.

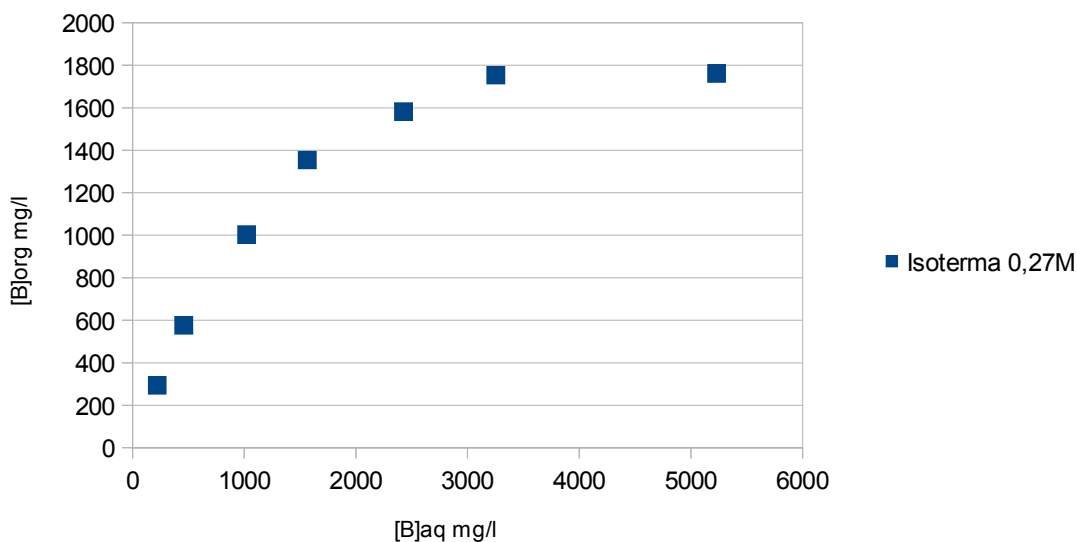


**Figura 15.** Efecto de la concentración de Boro

En las dos gráficas anteriores podemos apreciar como disminuye el porcentaje de extracción a medida que aumentamos la concentración de Boro. En los puntos de la Isoterma de 0,27M al tener una baja concentración de extractante el porcentaje de extracción de Boro disminuye rápidamente ya que se agota el extractante disponible para seguir extrayendo.



**Figura 16.** Isoterma 0,54M



**Figura 17.** Isoterma 0,27M

Como observamos en los dos gráficos anteriores la concentración de Boro en la fase orgánica tiende a estabilizarse a medida que aumenta la concentración de Boro en la fase acuosa, hasta llegar al punto en que aumentando la concentración de Boro en fase acuosa la concentración de Boro en la fase orgánica se mantiene constante, este punto de equilibrio nos muestra la capacidad máxima de extracción de nuestro extractante. En la gráfica de la isoterma de 0,27M

veemos que el Boro en la fase orgánica ya está estabilizado por lo que podemos afirmar que la capacidad máxima de nuestro extractante para esta concentración está próximo a los 1800 mg/l.

Cabe destacar que para los tres últimos puntos de la Isoterma de 0,54M ha sido necesario realizar dos strippings consecutivos para recuperar todo el Boro de la fase orgánica, esto es debido a que no disponemos de suficiente concentración de stripping. Aunque el mecanismo de la reacción de extracción no se desarrolla hasta el próximo capítulo, está claro que la reacción del NaOH con el Boro extraído en la fase orgánica es 1:1 por lo que en los ensayos en los que tenemos una concentración de Boro superior a 0,2M es necesario este segundo stripping.

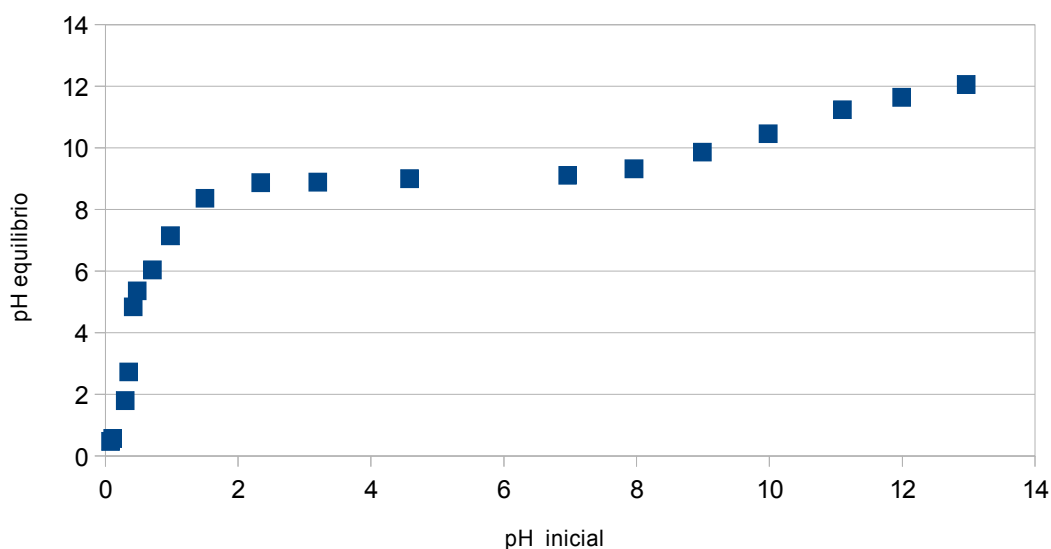
#### 4.2.3.3- Efecto del pH en la extracción

El objetivo de este experimento es determinar como afecta el pH de nuestra fase de alimentación a la capacidad de extracción del Cyphos 104 para encontrar el rango de pH donde se obtenga una buena extracción. Esto es muy interesante puesto que dependiendo de nuestra fuente de boro ya sea de agua de mar o de efluentes industriales las condiciones iniciales pueden variar notablemente.

Para llevar a cabo este experimento se realizan 19 ensayos con pH iniciales que van desde 0 a 13. Estas soluciones se prepararon a partir de la solución madre de 1000mg/l de Boro y 0,5M de NaCl y añadiendo distintos volúmenes de una de las dos soluciones formadas por 1000mg/l de Boro, 0,5M de NaCl y HCl o NaOH para obtener los distintos pH. Estas soluciones que contienen HCl o NaOH se preparan con 1000mg/l de Boro y 0,5M de NaCl para mantener constantes las concentraciones iniciales de Boro y NaCl.

En todos los ensayos se realiza una extracción y un stripping y la concentración de Cyphos 104 utilizado es 0,54M.

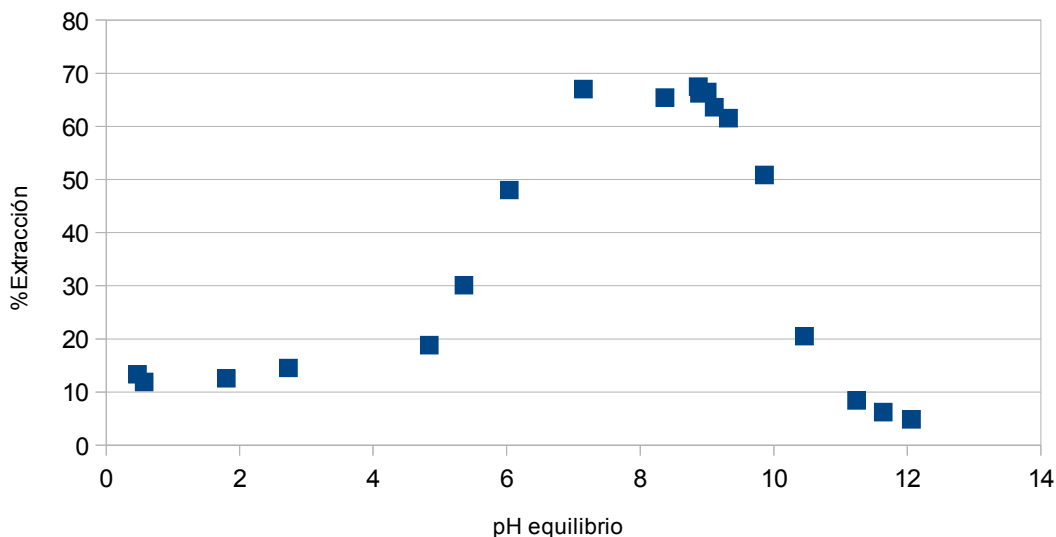
En la siguiente gráfica se comparan los pH iniciales con los obtenidos en el equilibrio. Como se aprecia en la figura para valores bajos de pH, hasta pH=1, el valor del pH de equilibrio aumenta rápidamente hasta llegar a un pH inicial de uno aproximadamente cuando el pH de equilibrio se estabiliza en valores próximos a ocho-nueve.



**Figura 18.** Relación entre pH inicial y de equilibrio

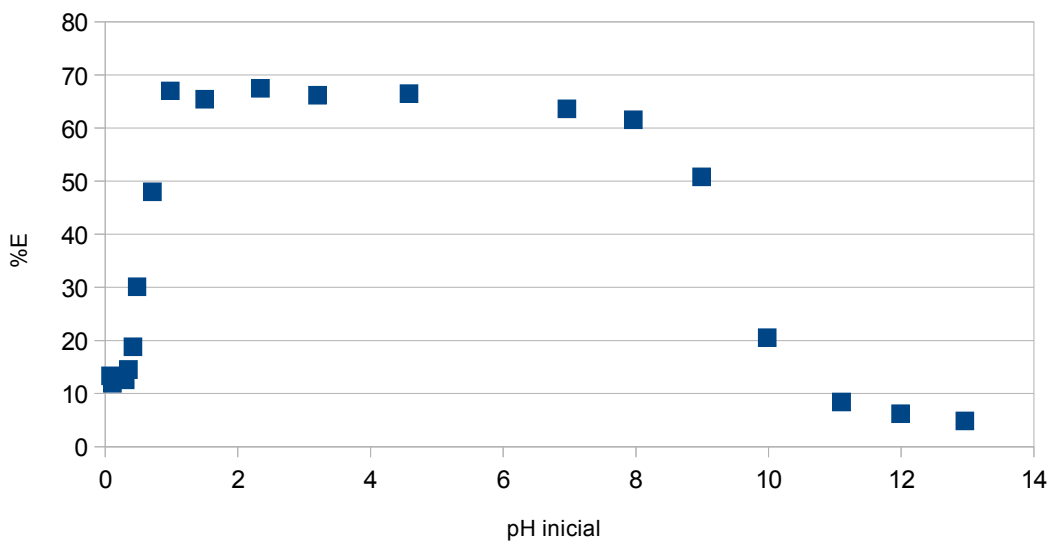
Una vez obtenidos los datos de pH de equilibrio se procede a analizar las muestras.

Como muestra el gráfico siguiente el pH de equilibrio es un dato muy relevante ya que nuestro extractante obtiene sus mejores resultados para pH de equilibrio que se encuentran en el intervalo de siete y nueve aproximadamente.



**Figura 19.** Variación del porcentaje de extracción en función de pH de equilibrio.

Para acabar este experimento se muestra una gráfica de pH inicial frente a porcentaje de extracción que es la que nos marcará cual es el rango de pH óptimo al que debe estar nuestra alimentación para una extracción favorable.



**Figura 20.** Variación del porcentaje de extracción en función del pH inicial

En este último gráfico se determina que el rango de pH adecuado para una extracción óptima es de entre uno y nueve aproximadamente y que fuera de este intervalo obtenemos porcentajes de extracción muy reducidos. Este intervalo de extracción coincide con un pH de equilibrio de ocho-nueve.

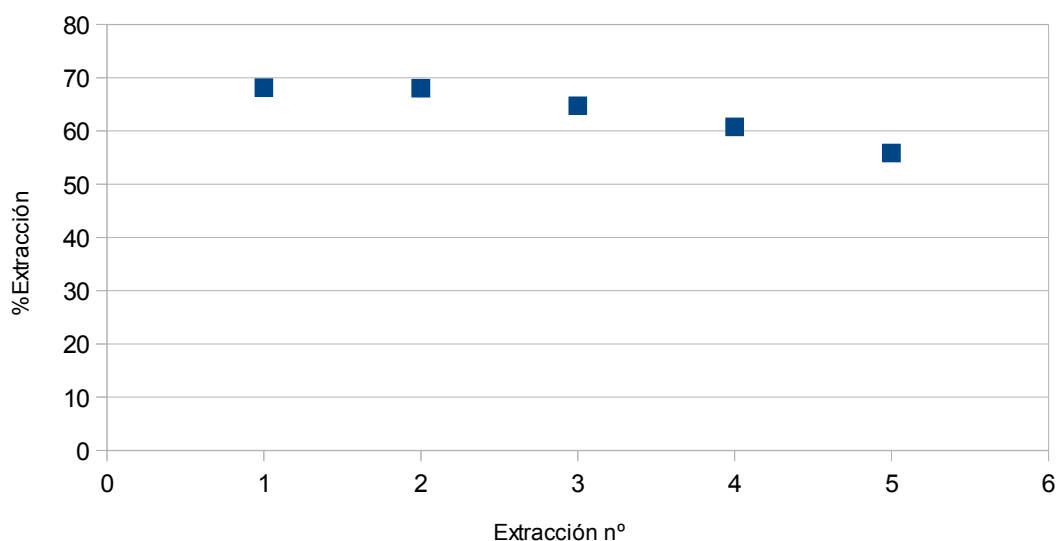
#### 4.2.3.4- Estabilidad del extractante

Con este experimento pretendemos comprobar la capacidad de reutilización de nuestro extractante puesto que esta capacidad será determinante a la hora de ver la viabilidad del extractante en la industria.

Para este experimento se efectúan cinco extracciones consecutivas con la misma fase orgánica y renovando la fase de alimentación para cada extracción. Después de cada extracción se ha realizado un stripping y un washing respectivamente.

Las condiciones de este experimento son:

- Fase acuosa: 1000mg/l B 0,5M NaCl
- Fase stripping: 0,2M NaOH, 0,3M NaCl
- Fase washing: 0,5M NaCl
- Fase orgánica: 0,54M Cyphos 104



**Figura 21.** Estabilidad del Cyphos 104

Este último gráfico nos muestra como la capacidad de extracción disminuye lentamente por lo que podemos afirmar que es posible reutilizar nuestro extractante sin una grave pérdida de efectividad.

Restando los valores de la extracción 1 y la extracción 5 y dividiendo entre la extracción 1 obtenemos que hemos perdido un 18% de capacidad de extracción durante el proceso, con lo que obtenemos un 4,5% de pérdida de capacidad de extracción en cada ensayo.



## 4.2.4- Modelización de la extracción de Boro

### 4.2.4.1- Determinación del orden de la reacción

Antes de determinar un modelo matemático que se adapte a los datos de extracción obtenidos experimentalmente buscaremos mediante una simplificación en que proporción reacciona el Boro con el extractante, dato necesario para poder encontrar un modelo posteriormente.

Simplificando podemos escribir que el boro reacciona con el extractante de la siguiente manera:



Con una constante de extracción asociada de :

(1)

$$K_{eq} = \frac{[BE_n]}{[B][E]^n}$$

Y aislando:

(2)

$$[E]^n = \frac{[BE_n]}{[B]K_{eq}} = \frac{D}{K_{eq}}$$

definiendo el coeficiente de distribución D como:

(3)

$$D = \frac{B_{org}}{B_{acuoso}}$$

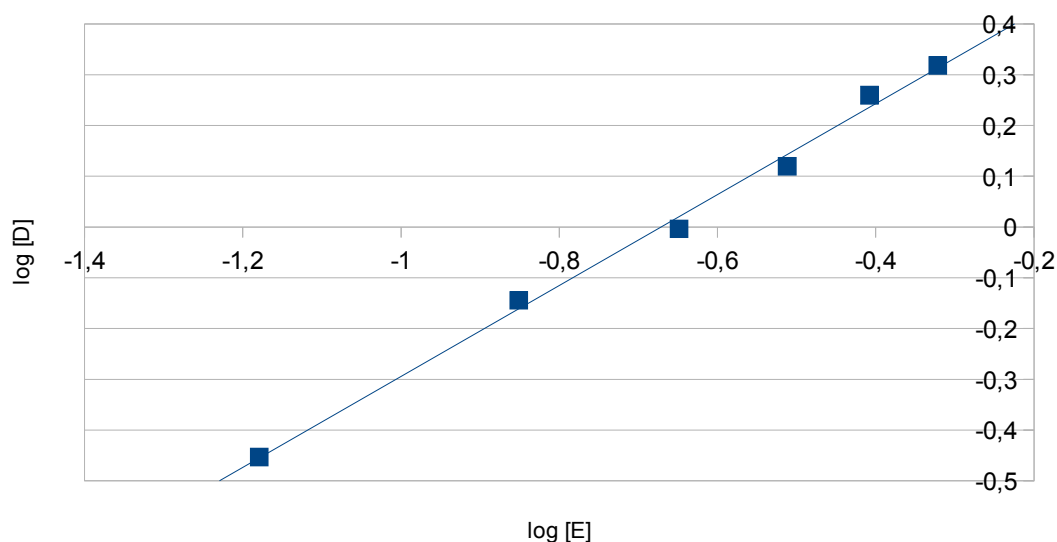
Siendo el Boro orgánico y el acuoso valores conocidos y teniendo en cuenta que

$$[E] = [E_0 - B_{org}]$$

Ahora se puede aplicar logaritmos para linealizar y obtener la siguiente ecuación:

$$\log K_{eq} + n \log E = \log D$$

Ahora se podrá representar esta ecuación gráficamente ya que logE y logD son las variables y son conocidas. En este gráfico la pendiente nos proporcionará el orden de la ecuación y la ordenada al origen será el log Keq, hay que tener en cuenta que los datos obtenidos estarán muy simplificados.



**Figura 22.** Determinación del orden de la reacción

Log K= 0,601

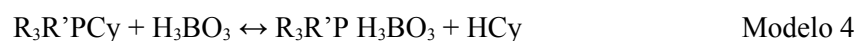
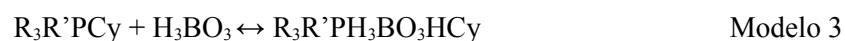
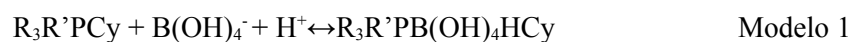
n= 0,895

Los datos utilizados para representar este gráfico han sido los del experimento de variación de [Cyphos 104] con una fase de alimentación de 1000mg/l de Boro.

Como se observa en la gráfica nos da un orden de reacción aproximadamente igual a uno motivo por el que a la hora de hacer el modelo supondremos que la reacción entre el Boro y el extractante se produce uno a uno.

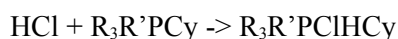
#### 4.2.4.2- Modelización líquido-líquido

El objetivo de esta modelización es hallar una constante de extracción que se adapte a los datos experimentales, para ello inicialmente se plantean cuatro posibles reacciones entre el Boro y el extractante.



Después de crear un modelo para estas reacciones se demuestra que el mecanismo que sigue el proceso es el de la reacción 1 por lo que procederemos a explicar como se ha llegado a esta conclusión.

También tenemos que tener en cuenta que al añadir HCl para obtener un medio ácido se puede producir la siguiente reacción que supondremos totalmente desplaza hacia la derecha:

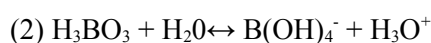


Para empezar plasmaremos los equilibrios y balances que intervienen en la reacción:

(1) Ecuación de equilibrio

$$K_e = \frac{[\text{CyB}(\text{OH})_4\text{HPhos}]}{[\text{Cyphos}][\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]}$$

Equilibrio de disociación del Boro en la fase acuosa:



$$K_a = \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

Balances de materia para el equilibrio:

$$[\text{R}_3\text{R}'\text{PCy}]_0 = [\text{R}_3\text{R}'\text{PCy}]_{\text{ligado}} + [\text{R}_3\text{R}'\text{PCy}] \quad (3)$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_0 + [\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+]_{\text{org}} + [\text{H}^+]_{\text{ac}} + [\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{ac}} \quad (4)$$

$$[\text{B}]_0 = [\text{B}]_{\text{org}} + [\text{B}]_{\text{ac}} \quad (5)$$

$$[\text{B}]_{\text{ac}} = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (6)$$

El primer paso con objetivo de eliminar la  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  como incógnita en la ecuación (6) consiste en aislar de la ecuación (2) el  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$  y sustituirlo en la ecuación (6).

Una vez aislado la ecuación (6) nos queda:

$$[\text{B}]_{\text{ac}} = \frac{[\text{H}]_{\text{ac}}^+ [\text{B}(\text{OH})_4^-]_{\text{ac}}}{K_a} + [\text{B}(\text{OH})_4^-]_{\text{ac}}$$

Sacando el  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$  como factor común y despejando nos queda:

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-]_{\text{ac}} = \frac{[\text{B}]_{\text{ac}}}{1 + \frac{[\text{H}]_{\text{ac}}^+}{K_a}}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (1) obtenemos:

(7)

$$Ke = \frac{[R_3R'PB(OH)_4HCy] \left(1 + \frac{[H_{ac}^+]}{Ka}\right)}{[H^+] [B_{ac}] [R_3R'PCy]_{libre}}$$

El equilibrio del ácido bórico permite hacer una simplificación ya que cada molécula de ácido bórico se disocia en un protón y un borato, lo mismo que consume el Cyphos en la extracción, por lo que se asumirá que la diferencia de pH viene dada por el consumo de protones que se da en la ecuación (4). Por tanto, el balance de protones queda:

$$[H^+]_0 = [R_3R'PClHCy] + [H^+]_{ac}$$

Si aislamos y sustituimos  $[R_3R'PClHCy]$  en la ecuación (3) y la reordenamos nos queda:

$$[R_3R'PCy]_{libre} = [R_3R'PCy]_0 - [R_3R'PB(OH)_4HCy] - [H_0^+] + [H_{ac}^+] \quad (8)$$

Utilizando las ecuaciones (7) y (8) en las que tenemos un total tres incógnitas:

- $[R_3R'PCy]_{libre}$
- $[R_3R'PB(OH)_4HCy]$
- $Ke$

Podemos resolver el sistema utilizando una aplicación de Excel llamada SOLVER.

Para utilizar esta aplicación definimos los errores entre el modelo y los datos experimentales.

Expresamos el error de cada ensayo como:

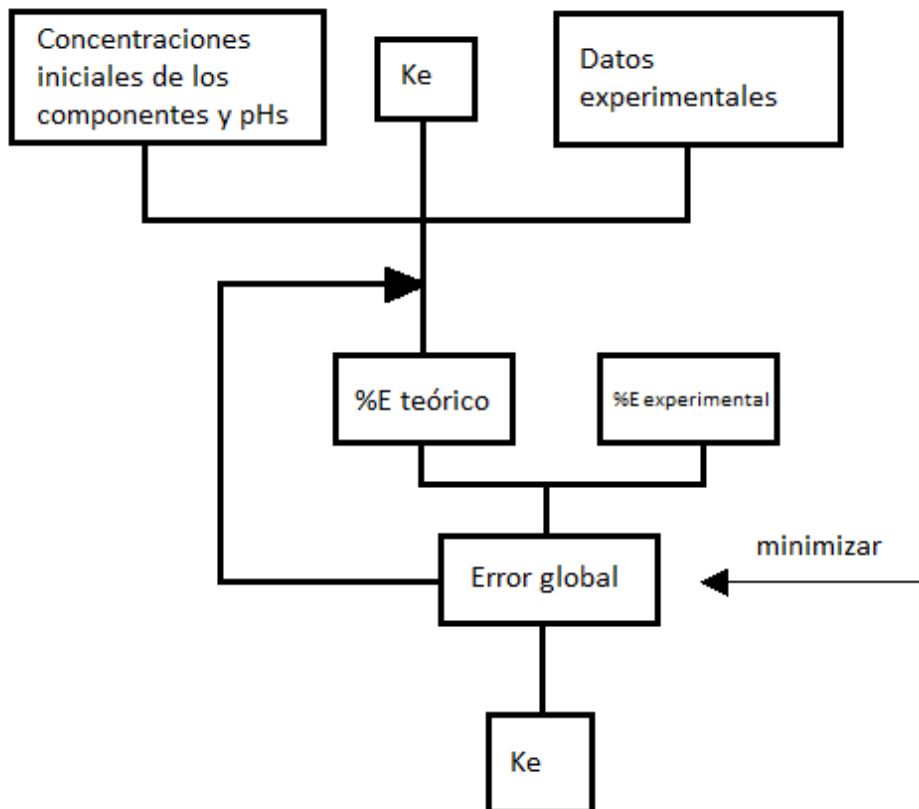
$$\text{Error} = (\% \text{Extracción}_{\text{teórico}} - \% \text{Extracción}_{\text{experimental}})^2$$

Y el error global de cada experimento como:

$$\text{Error}_{\text{total}} = \sum \text{Error}$$

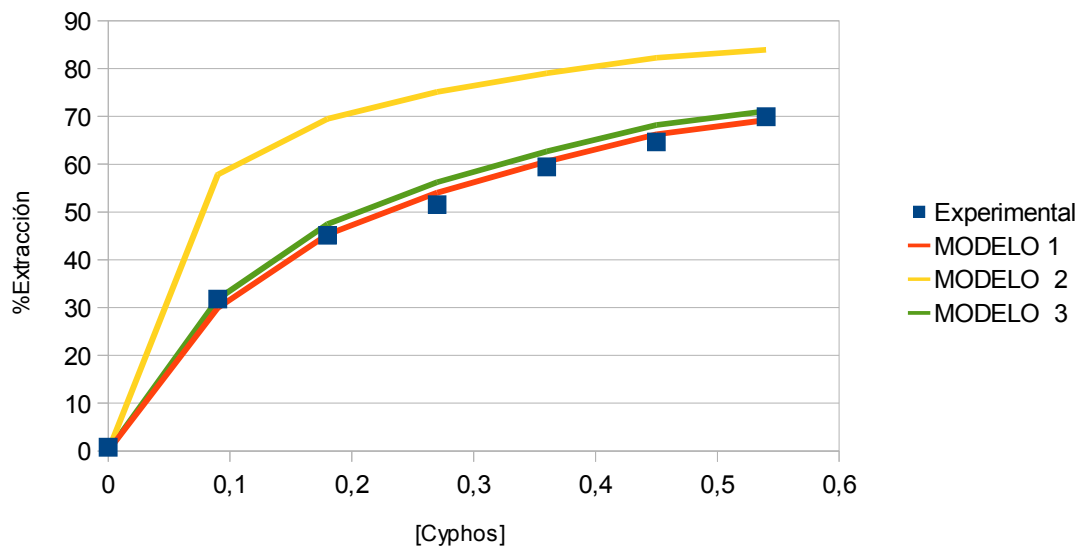
Esta herramienta se encarga de dar diferentes valores a  $Ke$  minimizando el total de errores hasta que encuentra el  $\text{Error}_{\text{total}}$  posible mínimo. La  $Ke$  que nos da el valor mínimo de  $\text{Error}_{\text{total}}$  es la  $Ke$  de nuestro modelo.

A continuación un esquema de como procede el Solver:

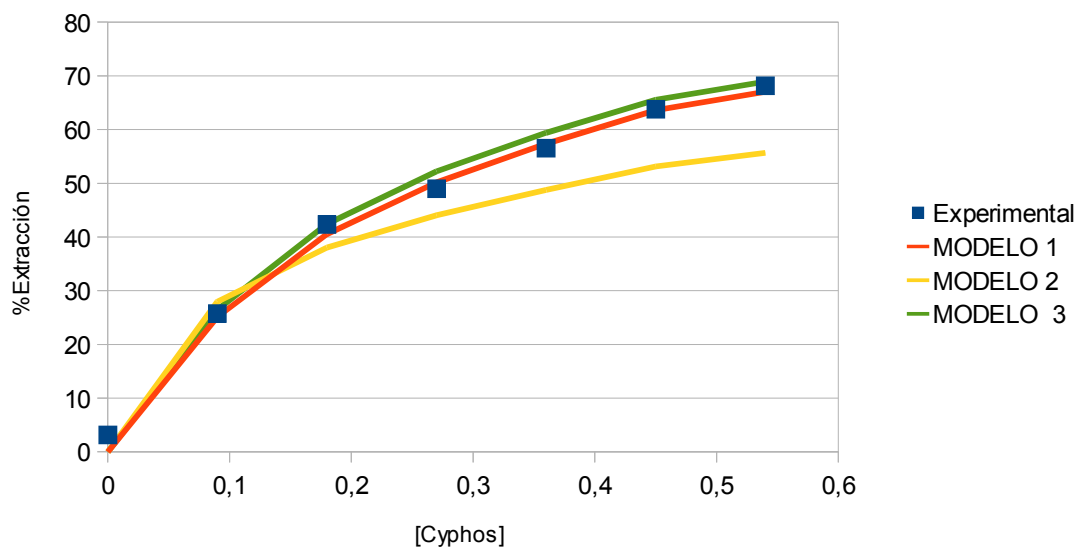


**Figura 23.** Esquema del funcionamiento del solver.

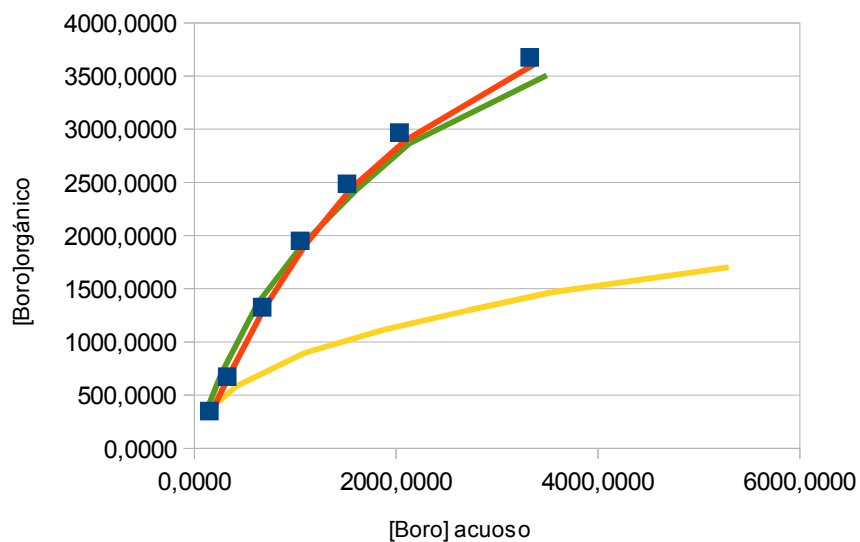
A continuación se muestran los resultados obtenidos experimentalmente comparados con los obtenidos a partir de los tres modelos que se ajustan más



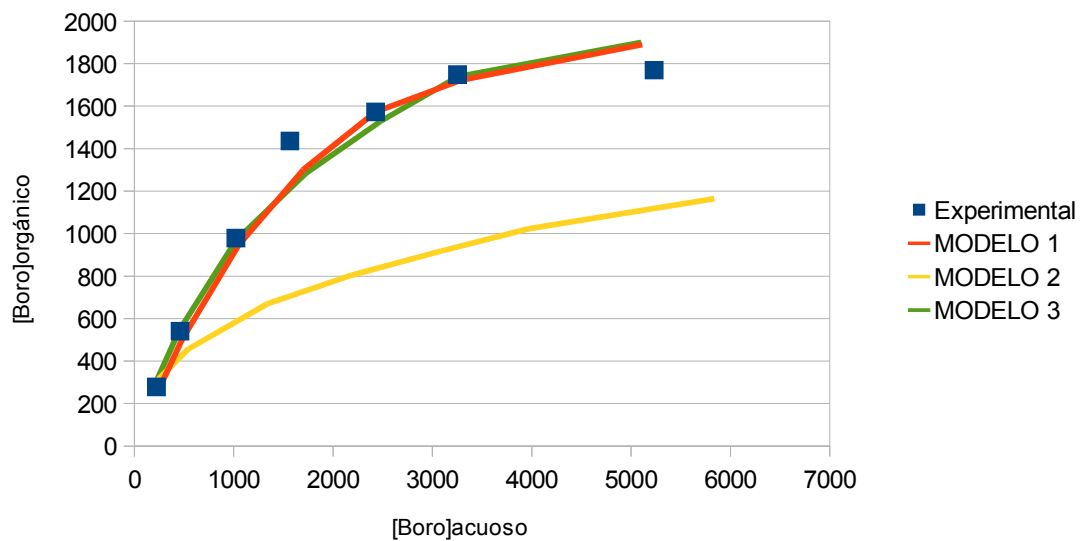
**Figura 24.** Modelo de la variación de la concentración de Cyphos para una concentración de 172 mg/l de Boro



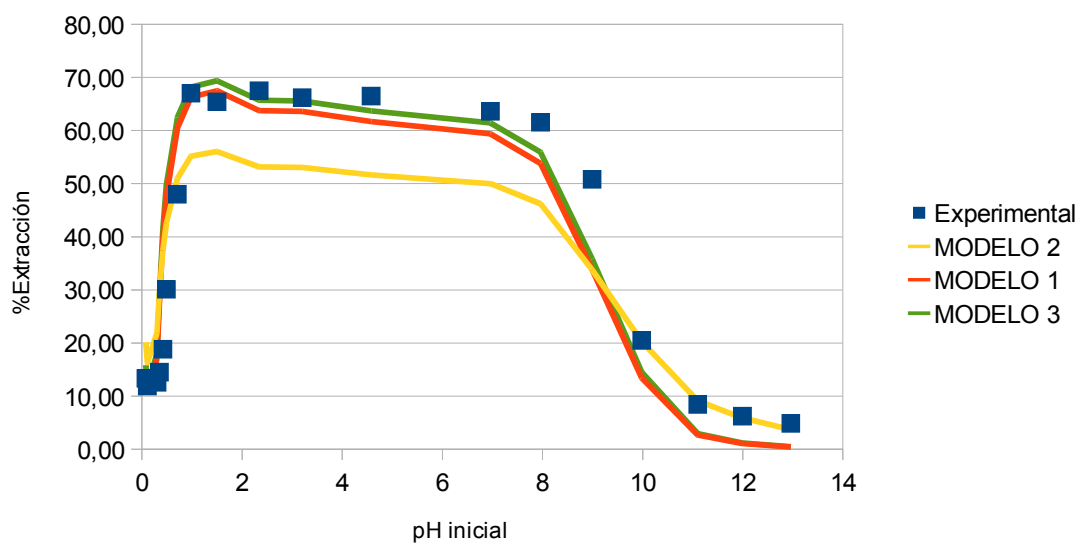
**Figura 25.** Modelo de la variación de la concentración de Cyphos para una concentración de 1000 mg/l de Boro



**Figura 26.** Modelo de la isoterma de 0,54M



**Figura 27.** Modelo de la isoterma de 0,27M



**Figura 28.** Modelo de variación de pH

Como se aprecia en los gráficos anteriores el modelo se corresponde casi exactamente con los datos experimentales del modelo 1 y 3 solo se desvían ligeramente en la gráfica  $\text{pH}_{\text{inicial}} / \% \text{Extracción}$  y estas diferencias entre datos experimentales y modelizados probablemente serán debidas a pequeños errores en la obtención de datos del pH de equilibrio ya que pequeños errores en este dato provocados por una posible mala calibración o medición pueden provocar

importantes variaciones en la extracción obtenida. Observando los modelos queda claro que el Boro reacciona con el Cyphos 104 formando una única especie, no obstante se elige el modelo 1, es decir que el Boro reacciona en forma de boratos ya que es con el que hemos obtenido menor error.

Modelo n°	Ke	$\Sigma$ Error
<b>1</b>	<b>9,00E+009</b>	<b>1719</b>
2	2,80E+008	10738
3	5,80	1918

### 4.3- Membranas líquidas soportadas SLM

Una vez obtenidos los datos de extracción del Cyphos 104 y definido un modelo al que se ajustan a los datos experimentales procedemos a experimentar con las membranas líquidas soportadas. El propósito de estos experimentos es determinar el transporte de Boro que podemos obtener con estas membranas.

#### 4.3.1- Equipo materiales y reactivos

Para la realización de los experimentos con SLM se precisa de los siguientes equipos:

- Celdas de extracción: Este equipo se compone de dos celdas con una abertura circular donde se coloca la membrana . Se mantienen unidas utilizando roscas y tornillos. Tiene un volumen de 220ml y una abertura de 43mm de diámetro.





- Palas de agitación: se utilizan para una buena homogenización de la fase alimentación y stripping están conectadas a un motor permite hasta 1400rpm pero se trabaja a unos 1000rpm, esta agitación minimiza el espesor de la película de la interfase que se forma a ambos lados de la membrana líquida.



- Soporte de las membranas: Este es el soporte a impregnar de Cyphos 104 y donde se produce la etapa principal del transporte. De la marca Millipore, hechas de polifloruro de vinilideno con un diámetro de 47mm y un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .



- pH-metro
- Cronómetro
- Balanza
- Micropipetas
- Placas de Petri

Reactivos	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaCl
NaOH	Cyphos 104

### 4.3.2- Experimentos realizados

Con estos experimentos se pretende determinar la influencia de la concentración de extractante sobre el transporte de boro obtenido para cada concentración a lo largo de los experimentos.

Con este propósito se llevan a cabo cuatro experimentos con las siguientes condiciones de trabajo:

Fase alimentación: 1000mg/l de Boro y 0,5M de NaCl común para todos ellos.

Fase stripping: 0,1M NaOH y 0,4M de NaCl común para todos ellos.

Concentraciones de extractante:

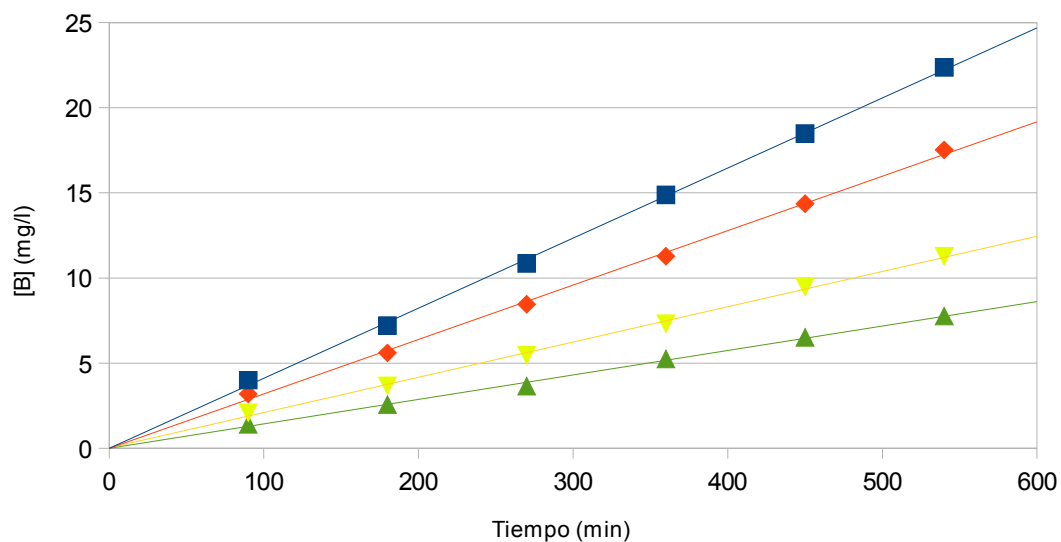
0,135M      0,27M      0,45M      0,54M      Cyphos 104

#### 4.3.2.1- Procedimiento

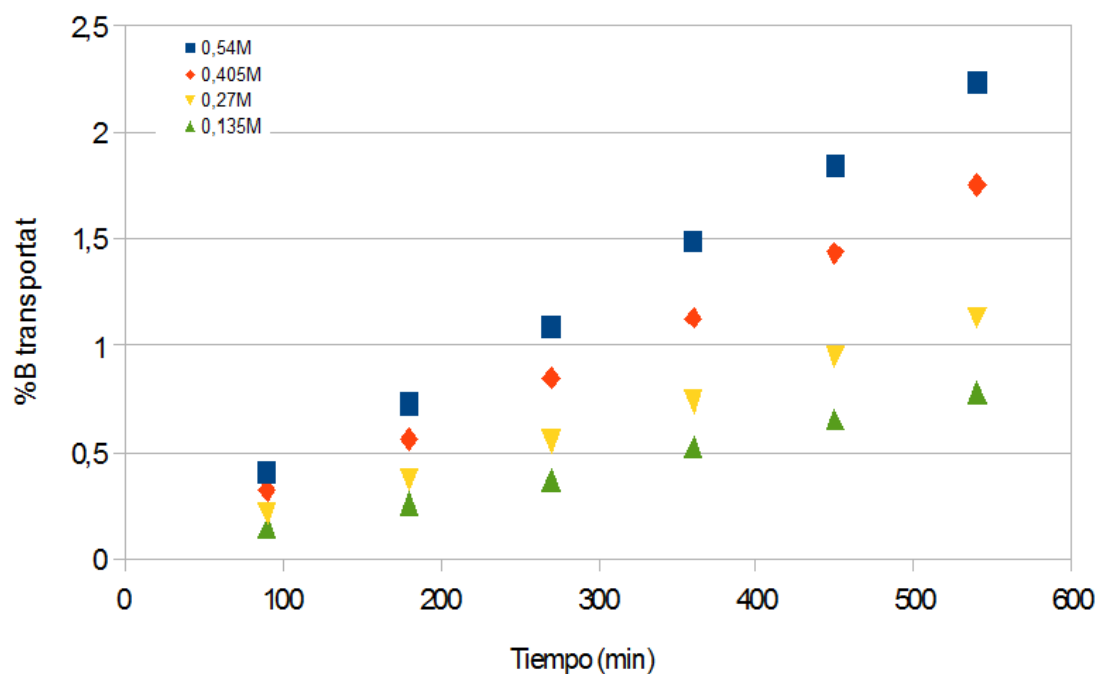
- I. Preparar las disoluciones de fase alimentación y fase stripping
- II. Sumergir la membrana en una cápsula de Petri el día anterior al experimento para que este completamente impregnada a la hora de utilizarla
- III. Sacar la membrana de la cápsula y secar el extractante sobrante apoyando suavemente la membrana contra la cápsula con el propósito de que este extractante sobrante no se desplace las fases acuosa y stripping y contamine el experimento
- IV. Colocar la membrana en la obertura de la celda de extracción
- V. Unir las dos celdas con tornillos y roscas
- VI. Añadir 210 ml de fase stripping en una de las celdas y observar que no hay pérdidas
- VII. Añadir 210 ml de fase alimentación en la otra celda
- VIII. Poner en marcha el cronómetro
- IX. Rápidamente tapar las celdas con las palas de agitación y encender el motor a 1000rpm aproximadamente
- X. Coger 16 ml de muestra de la fase stripping cada hora y media
- XI. Añadir 16ml de nuestra solución de fase stripping después de cada muestra para mantener un volumen constante.
- XII. En uno de los experimentos se procedió a introducir el pH-metro y medir el pH en el momento de recogida de cada muestra.
- XIII. Una vez recogidas siete muestras y pasado diez horas y media se procede a parar las palas y a desmontar y limpiar las celdas.

#### 4.3.2.2- Resultados experimentales

Una vez obtenidas las muestras se procede a su análisis. En el siguiente gráfico se muestran los resultados obtenidos



**Figura 29.** Transporte de Boro en función de la concentración de extractante.



**Figura 30.** Variación del porcentaje de transporte del Boro en función de la concentración de extractante.

Tal como muestra el gráfico la concentración de Boro en la celda de stripping aumenta conforme aumentamos la concentración de extractante. Ahora bien obtenemos pequeñas concentraciones de Boro transportadas en comparación al 68% de extracción obtenido anteriormente en este caso solo obtenemos el 2,25% de extracción como máximo. Este hecho indica que el transporte se produce muy lentamente debido a la poca superficie de contacto entre las fases en comparación con la extracción simple. Pero la viabilidad de este proceso se hace patente.

Cabe destacar que para obtener el gráfico anterior ha sido necesario realizar una corrección debido a que en cada muestra tomada se añadía una cantidad de solución sin boro por tanto estábamos disminuyendo la concentración de Boro real en la celda, por este motivo hemos aplicado la siguiente corrección a la hora de calcular las concentraciones reales de boro presentes en la celda.

$$C_{n \text{ (corregida)}} = \frac{C_{n \text{ (análisis)}} * V_{\text{celda}} + \sum_{i=1}^{i=n-1} C_{i \text{ (análisis)}} * V_{\text{muestra}}}{V_{\text{celda}}}$$

Es decir se determina la masa en un momento determinado y se suma las masas de Boro que hemos sacado en cada muestra.

También se ha corregido la ordenada al origen para que las rectas pasarán por el punto (0,0). En el caso ideal esta corrección no sería necesaria pero debido a pequeños errores en el análisis o una diminuta contaminación de las celdas los valores de las ordenadas no pasaban exactamente por el punto (0,0).

#### 4.3.2.3-Determinación de la permeabilidad

A simple vista ya vemos que la concentración de Cyphos 104 influye sobre el transporte, pero esta influencia se tiene que cuantificar, para ello se halla el valor de la permeabilidad. Con este propósito se define la permeabilidad como la velocidad de transporte de Boro a través de la membrana. Además con este valor se podrá modelizar el transporte de boro en las membranas líquidas y predecir su comportamiento sin tener que realizar los experimentos. La determinación de la permeabilidad supone estudiar los fenómenos que tienen lugar durante el transporte, como la velocidad de transporte, solo a través de la membrana, es decir plantear el balance de materia y la ecuación diferencial de moléculas en un medio.

Balance de materia:

$$A=E+P-C-S$$

Donde:

A= Acumulación

E= Entrada

P= Producción

C= Consumo

S= Salida

Como no se producen, entradas, producciones ni consumos en nuestro sistema el balance queda:

$$A = -S$$

Donde la acumulación está definida como

$$A = \frac{dn}{dt}$$

Donde:

n= moles de Boro

t= tiempo

y por el balance de materia obtenemos:

$$-S = \frac{dn}{dt}$$

que también como se puede expresar como

$$N = \frac{dn}{dt}$$

este flujo de salida (N) ahora se ha de relacionar con la ecuación de Fick

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

Desarrollando ambas ecuaciones obtenemos finalmente:

$$-\frac{V}{A} \ln \frac{C_{ao} - C_s}{C_{a0}} = P \cdot t$$

Donde:

V= volumen

A= área

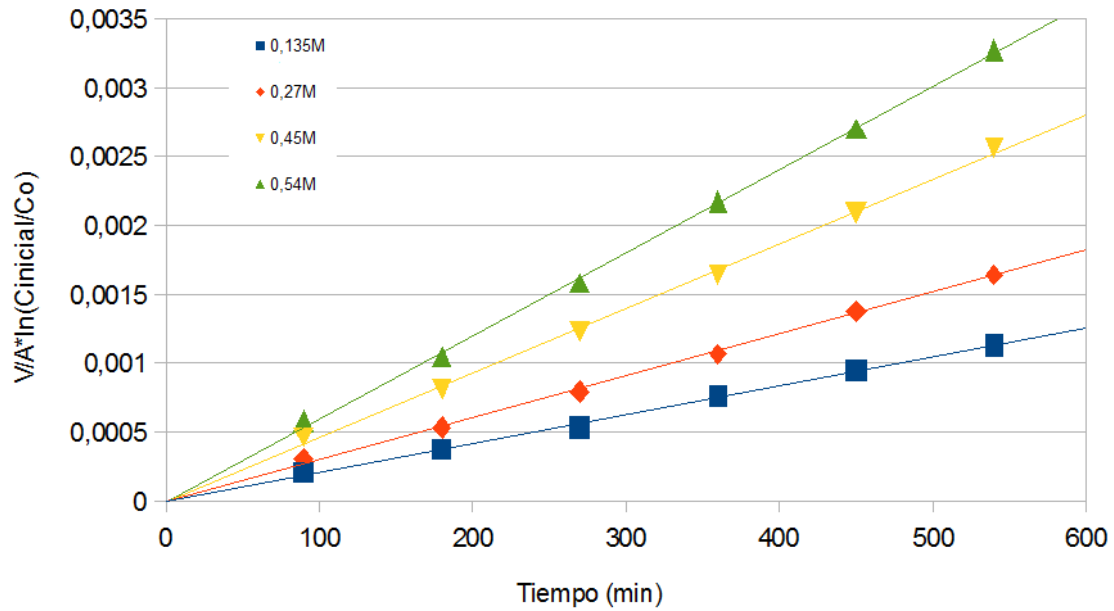
C<sub>ao</sub>= concentración inicial en la celda de alimentación

C<sub>s</sub>= concentración en la fase stripping

P= permeabilidad

t= tiempo

Si ahora se grafica el primer término de la ecuación frente al tiempo obtendremos rectas para cada experimento en las que el valor de la pendiente será igual a la permeabilidad:

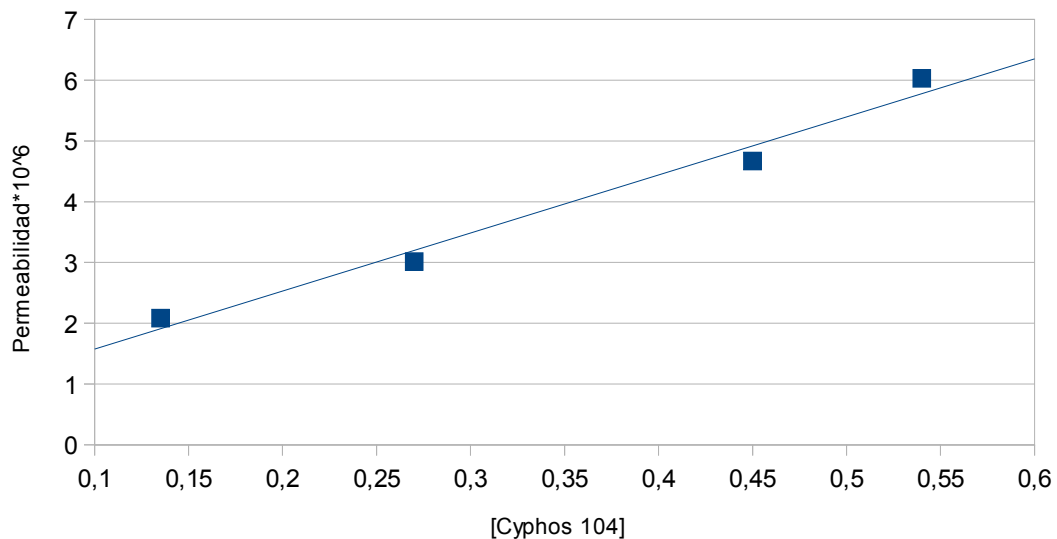


**Figura 31.** Obtención de la permeabilidad

Los valores de permeabilidad obtenidos son:

Concentración	Permeabilidad (m/h) <sup>10<sup>6</sup></sup>
0,135M	2,0859
0,27M	3,0150
0,45M	4,6707
0,54M	6,0303

Y si representamos los valores de esta tabla obtendremos una ecuación que nos permitirá obtener valores de permeabilidad en función de la concentración de extractante:



**Figura 32.** Variación de la permeabilidad a distintas concentraciones de Cyphos 014

$$P = 9,551 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Cyphos } 104] + 0,619 \cdot 10^{-6}$$

También podremos saber la concentración en la fase acuosa y stripping a cada momento sustituyendo esta ecuación de la permeabilidad en la ecuación utilizada anteriormente:

$$\frac{V}{A} \cdot \ln \frac{C_{a0} - C_s}{C_{a0}} = (9,551 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Cyphos } 104] + 0,619 \cdot 10^{-6}) \cdot t$$

#### 4.4- Membranas líquidas soportadas en módulo de fibra hueca

El dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo las pruebas de eliminación de boro mediante HFSLM está constituido por diferentes elementos, siendo el módulo de fibras huecas el componente base de esta tecnología. El módulo contiene un conjunto de fibras microporosas hidrófobas de polipropileno empaquetadas y contenidas en el interior de una carcasa de polietileno. El conjunto tiene una configuración tubular similar a la de un intercambiador de calor de carcasa y tubos, permitiendo la circulación de uno de los fluidos por el interior de las fibras (tubos), y del otro a través del espacio entre fibras (carcasa).

#### 4.4.1- Equipo, materiales y reactivos

- Módulo de fibra hueca

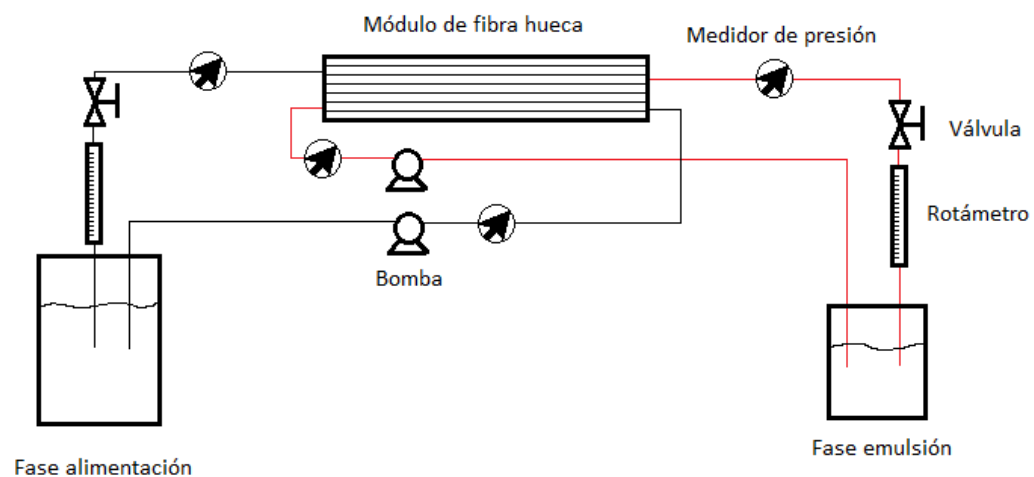
Características:

Materiales en membrana/área de sello	Polipropileno/ polietileno
Área de contacto	1,4 m <sup>2</sup>
Porosidad	40%
DE/DI	300/200 µm
Temperatura máxima/Presión de operación de la carcasa	40°C, 7,2 bar    20°C 2,0 bar
Temperatura máxima/ presión de operación; tubos	15-25 °C, 4,8 bar
Volumen muerto; carcasa	300ml
Volumen muerto; tubos	175ml

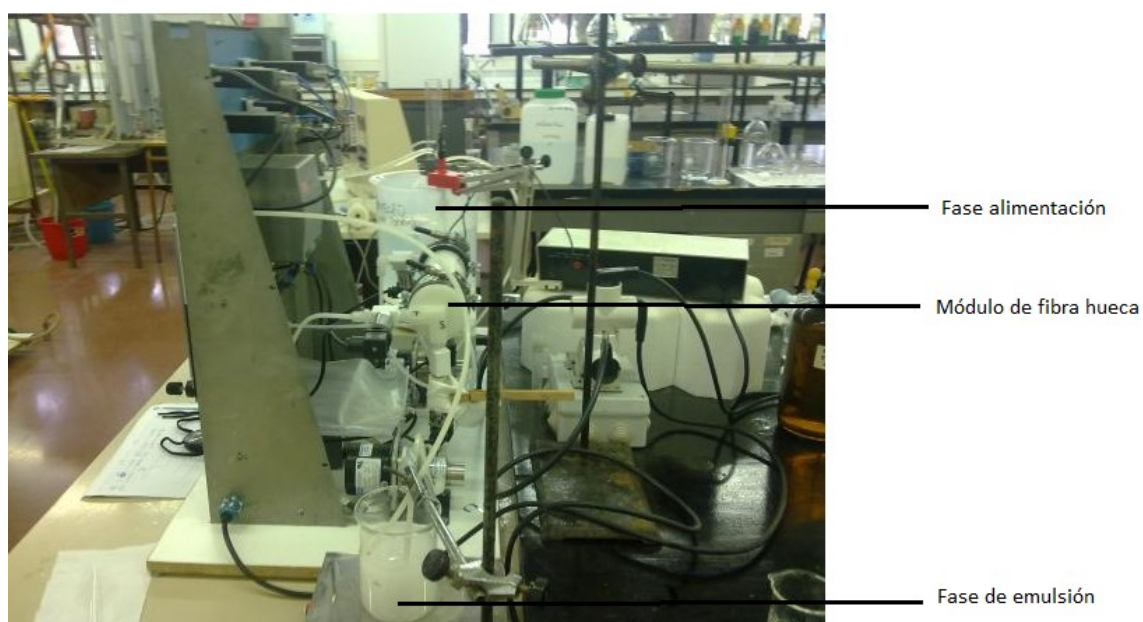
- pH-metro
- Soporte
- Decantador
- Vasos de precipitado
- Cuentagotas
- Micropipetas

Reactivos	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaCl
NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido
Cyphos 104	keroseno

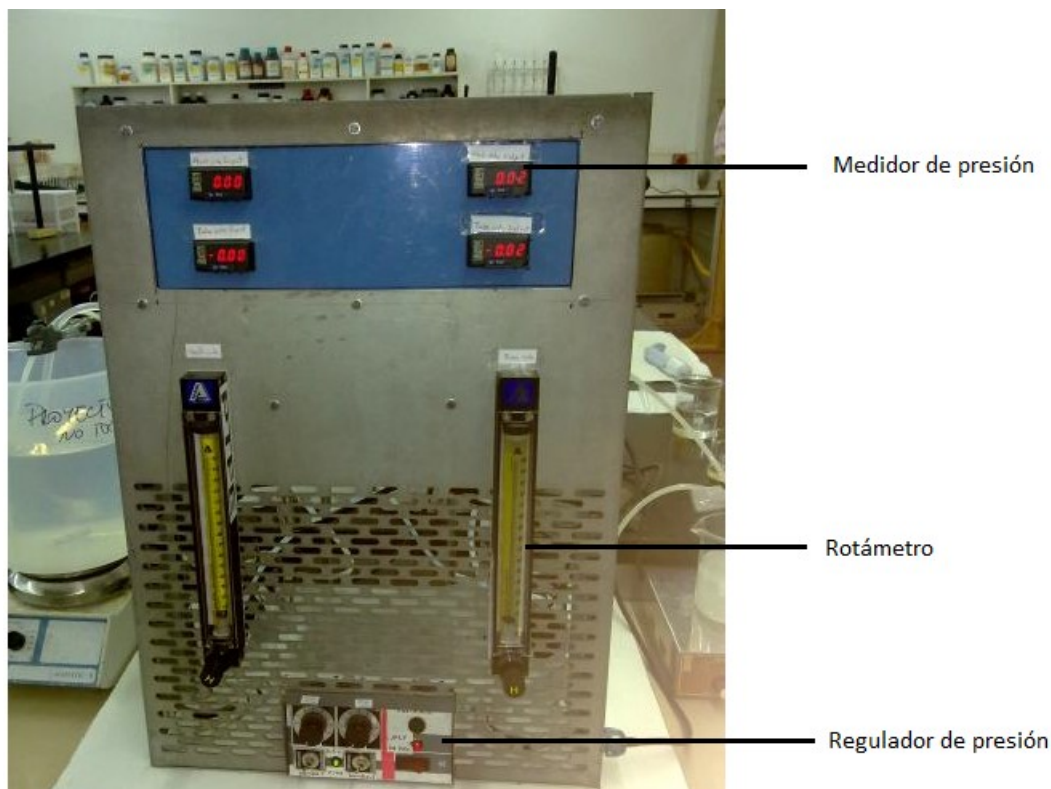




**Figura 33.** Diagrama de funcionamiento del dispositivo.



**Figura 34.** Imagen lateral del dispositivo experimental.



**Figura 35.** Imagen frontal del dispositivo experimental

#### **4.4.2- Puesta en marcha del equipo**

- Rellenar un vaso de precipitados de 500 ml con 300 ml de fase stripping.
- Rellenar un recipiente de 5 L con 3660 ml de cloruro sódico 0,5 M.
- Poner en funcionamiento los dos agitadores.
- Poner en funcionamiento la bomba de impulsión de la fase de alimentación.
- Poner en funcionamiento la bomba de impulsión de a fase stripping.
- Ajustar los caudales deseados con los reguladores de velocidad del motor.
- Ajustar las presiones con las válvulas de regulación. Dejando una sobrepresión de 0,2 bares en la fase de alimentación.
- Añadir 100 ml de fase orgánica al recipiente de fase stripping.
- Reajustar los caudales y las presiones.
- Añadir 40 ml de la solución de 1000 ppm de Boro en el recipiente de la fase de alimentación.
- Poner en funcionamiento el cronómetro al mismo tiempo que se añade el Boro.
- Cada hora y media, aproximadamente, tomar una muestra de cada de uno de los recipientes.

- Hasta la finalización del proceso (10 horas aproximadas).

#### **4.4.3- Limpieza del dispositivo**

Una vez finalizado el experimento, se ha de realizar la limpieza del dispositivo. Este proceso es muy importante porque es necesario evacuar la solución orgánica de los poros del soporte físico de las fibras huecas. Para ello, hacemos circular soluciones variando sus presiones para liberar las fibras de la fase orgánica y de las soluciones utilizadas en el anterior experimento.

- Para eliminar la fase emulsión del interior de los tubos y desplazarla a la carcasa ponemos fase de alimentación y fase stripping nuevas, lo que desplazará la emulsión hacia la fase stripping.
- Para liberar de los poros la fase orgánica hacemos recircular fase acuosa y fase stripping nuevas poniendo una sobrepresión en la fase stripping, lo que desplazará la fase orgánica hacia la fase de alimentación
- Se pone fase de alimentación nueva, sin boro, y la fase emulsión con la concentración de Cyphos del próximo experimento con una sobrepresión sobre la emulsión con tal de rellenar los poros con esta. El volumen de la fase emulsión irá disminuyendo ya que el orgánico irá rellenando los poros de la carcasa e irá pasando incluso a la fase de alimentación.
- Posteriormente, invertimos la sobrepresión a la FA para que la fase de emulsión no salga de los poros.
- Finalmente, para limpiar tanto el exterior como el interior de los tubos, se hace pasar fase acuosa y fase stripping nuevas para eliminar la emulsión

#### **4.4.4- Toma de muestras**

Durante las 10h 30min aproximadamente se reogen siete muestras, una cada hora y media tanto de la fase stripping como de la alimentación. Para obtener las muestras procederemos de la siguiente manera:

- Se tomarán 10ml de la fase alimentación y se guardará en un tubo de ensayo, acto seguido añadiremos 10ml de fase alimentación sin Boro para mantener el volumen constante.
- Se tomarán 20ml de la fase de emulsión y se pondrán a decantar en un embudo de decantación similar a los utilizados en la extracción simple y acto seguido se añadirán 10ml de fase stripping.
- Una vez separadas las fases del embudo recogeremos 10ml de fase stripping y añadiremos el resto, (10ml formados por stripping+orgánico) al vaso de emulsión que junto con los 10ml adicionados anteriormente mantendrán el volumen constante.

- En caso que el pH supere un valor en la fase de alimentación de 9 se añadirán unas gotas de ácido sulfúrico diluido con el propósito de mantener un pH entre 6 y 9, que es el pH en el que obtenemos una buena extracción tal como se ha visto en apartados anteriores.

#### 4.4.5-Experimentos realizados

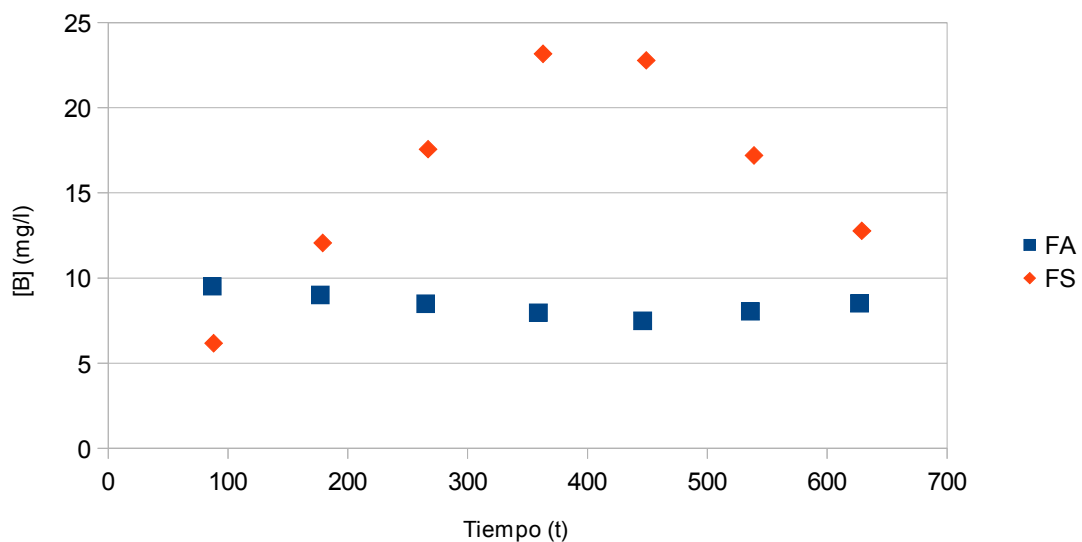
Se ha realizado un único experimento con este tipo de membranas con las condiciones de operación siguientes:

Fase alimentación: 4 L de 10 mg/l de Boro y 0,5M de NaCl

Fase emulsión: 300ml 0,1M de NaOH y 0,3M de NaCl + 100ml de Cyphos 104 0,54M.

Solución reguladora de pH: H<sub>2</sub>O + 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A continuación se muestra el gráfico obtenido:



**Figura 36.** Variación de la [B] con el tiempo

Como se aprecia en el gráfico anterior durante la realización de este experimento hubo varios problemas.

Antes que nada comentar que como el volumen de la fase de emulsión es diez veces inferior al de la fase alimentación la concentración de la fase de emulsión ha de ser superior a la de alimentación en cuanto haya un mínimo transporte. Para comprobar que la suma de ambas concentraciones es 10 mg/l respecto a la fase alimentación aplicamos la siguiente ecuación:

$$C_o = C_{FA} + 0,1 * C_{FS}$$

Como obtenemos valores próximos a 10 mg/l en todas las muestras se dan por buenos los análisis.

El primer problema al que nos encontramos al poner en marcha el pH-metro para iniciar el experimento es que nuestra solución de fase alimentación tiene un pH muy alto próximo a 11. En teoría esto no debería ser así ya que esta solución solo contiene agua y NaCl antes de añadir el Boro. Se conjetura que puede haber algo de fase stripping a la alimentación aumentando el pH o que este aumento de pH también puede ser debido a que el módulo de fibra hueca es nuevo y podría haber alguna sustancia en las fibras que se haya desprendido y haya provocado este aumento de pH, para resolverlo añadimos  $H_2SO_4$  diluido asta obtener el pH deseado próximo a 6, una vez hecho esto empezamos el experimento.

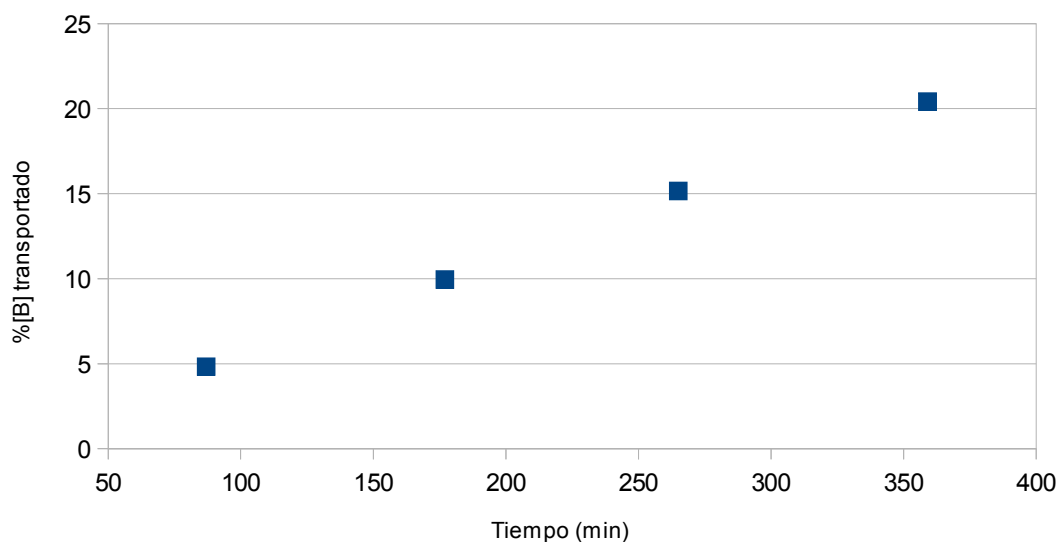
Enseguida surge otro problema, el pH aumenta rápidamente motivo por el que se adiciona casi constantemente unas pocas gotas de ácido para mantenerlo en el intervalo óptimo de trabajo.

Pero el principal problema surge entre la muestra cuatro y cinco. Sin variar ninguna condición de trabajo el cabal y la presión de la fase de emulsión empieza a hacer grandes oscilaciones. No se ha podido establecer una causa clara de que ha provocado esta oscilación, pero está claro que afectó al resultado del experimento ya que a partir de entonces la concentración en la fase stripping disminuye en vez de aumentar.

Por este motivo se dan como válidos los primeros cuatro puntos del experimento y se desechan los últimos tres a la hora de realizar los próximos cálculos basados en este experimento.

Cabe destacar que la velocidad a la que se transporta el Boro fue menor de la esperada comparada con experimentos llevados a cabo por compañeros con otros extractantes.

A continuación un gráfico que muestra el %[B] transportado:



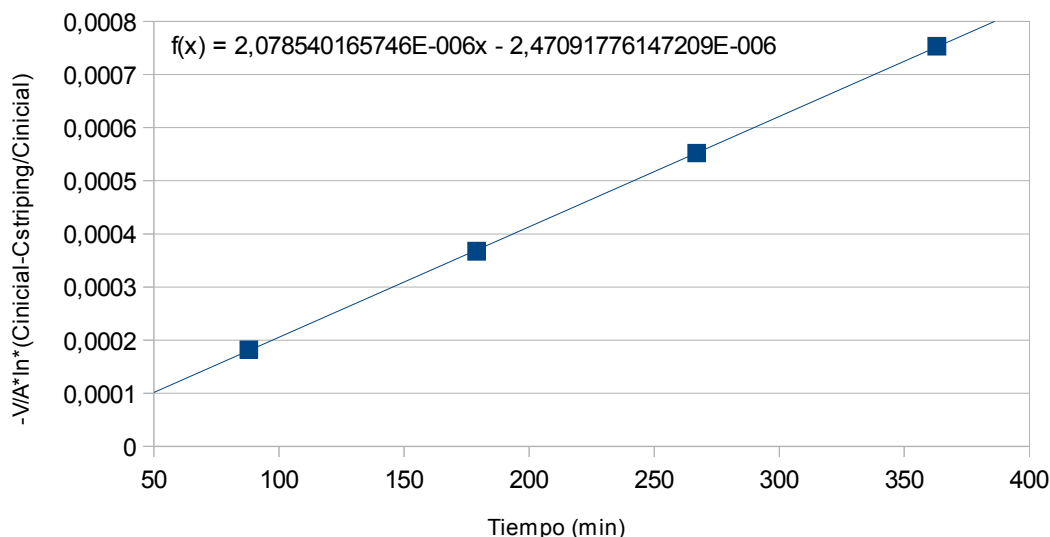
**Figura 37.** Variación del %[B] transportado en las seis primeras horas de experimento.

#### 4.4.6- Determinación de la permeabilidad

Para determinar el transporte de Boro obtenido con este mecanismo se utiliza el mismo mecanismo que el utilizado anteriormente con las SLM por lo que se representa:

$$\frac{V}{A} * \ln \frac{C_{a0} - C_s}{C_{a0}}$$

frente al tiempo.



**Figura 38.** Determinación de la permeabilidad

Debido a los problemas en el funcionamiento del equipo no se ha podido continuar realizando experimentos con este dispositivo por lo que no es posible sacar conclusiones en este apartado. Actualmente se está intentando descubrir que provocó el mal funcionamiento del equipo.

## 5- Conclusiones

Una vez realizados todos los experimentos y analizados todos los datos obtenemos varias conclusiones:

- ✓ El Cyphos IL 104 presenta algunas ventajas respecto a otros extractantes como por ejemplo su baja presión de vapor, esto los hace menos contaminantes y mas interesantes a la hora de elegir como extraer el Boro de un efluente acuoso.
- ✓ El líquido iónico Cyphos 104 es viable para la extracción de Boro ya que se han obtenido buenos resultados de extracción próximos al 70% para una concentración de 0,54M y además este líquido iónico posee una buena capacidad de reutilización.
- ✓ A mayor concentración de Cyphos IL 104 obtenemos mejores mayores porcentajes de extracción.
- ✓ El keroseno no tiene capacidad de extracción por si solo.

- ✓ A medida que aumentamos la concentración de Boro obtenemos más cantidad de Boro extraído pero menor en porcentaje. La capacidad máxima de extracción de boro mediante Cyphos IL 104 a 0,54M es de 4000 mg/l y a 0,27M 1800 mg/l
- ✓ El pH juega un papel importante en la extracción ya que para pH superiores a nueve o inferiores a uno no obtenemos una extracción óptima.
- ✓ Para un amplio rango de pH se llega a un pH de equilibrio entre ocho y nueve.
- ✓ A partir de los datos experimentales se ha podido desarrollar un modelo que se adapta de manera precisa a los valores experimentales.
- ✓ De los mecanismos de extracción para este sistema se ha escogido el modelo que conduce a la formación de una única especie en la fase orgánica.
- ✓ Se ha determinado una  $K_e=9 \cdot 10^9$
- ✓ El Cyphos IL 104 es un buen agente transportador para el Boro por tanto es viable su uso en las SLM. No obstante el transporte de Boro se realiza lentamente ya que obtenemos valores de permeabilidad del orden de  $10^{-6}$  (m/min) con el propósito de aumentar la velocidad de transporte podríamos aumentar el área de contacto. Para asegurar la estabilidad de la membrana se ha trabajado en la teoría de renewal liquid membrane con relleno continuo agente transportador en los poros.

## 6- Anexos

### Resultados de la extracción líquido-líquido

#### Variación de concentración de Cyphos para 172 mg/l de Boro

[Cyphos 104]	[B]acu (mg/l)	[B]strip (mg/l)	%Extracción	pH <sub>0</sub>	pH <sub>equilibrio</sub>
0M	171,01	0,98	0,57	5,96	5,30
0,09M	117,93	54,06	31,43	5,96	7,98
0,18M	95,28	76,71	44,60	5,96	8,26
0,27M	83,27	88,72	51,58	5,96	8,48
0,36M	73,20	98,79	57,44	5,96	8,55
0,45M	58,59	113,40	65,93	5,96	8,5
0,54M	54,38	117,61	68,38	5,96	8,62

Variación de la concentración de Cyphos para 1000 mg/l de Boro

[Cyphos 104]	[B]acu (mg/l)	[B]strip (mg/l)	%Extracción	pH <sub>0</sub>	pH <sub>equilibrio</sub>
0M	987,93	31,36	3,13	5,96	5,10
0,09M	730,98	257,37	25,73	5,96	7,98
0,18M	590,18	423,23	42,32	5,96	8,26
0,27M	494,20	490,02	49,00	5,96	8,48
0,36M	429,19	565,27	56,52	5,96	8,55
0,45M	350,77	637,82	63,78	5,96	8,50
0,54M	327,36	681,39	68,13	5,96	8,62

Isoterma 0,54M Cyphos 104

[B] <sub>0</sub> (mg/l)	[B]acu (mg/l)	[B]strip1 (mg/l)	[B]strip2 (mg/l)	%Extracción	pH <sub>equilibrio</sub>
500	149,46	358,10	-	70,10	8,79
1000	325,71	667,98	-	67,43	8,67
2000	673,20	1270,40	-	66,34	8,45
3000	1048,81	1777,38	201,93	65,04	8,26
4000	1511,82	1973,02	530,93	62,20	8,00
5000	2032,08	2284,92	943,95	59,36	7,87
7000	3184,20	2448,95	1277,10	52,51	7,45

Isoterma 0,27M Cyphos 104

[B] <sub>0</sub> (mg/l)	[B]acu (mg/l)	[B]strip (mg/l)	%Extracción	pH <sub>equilibrio</sub>
500	149,46	358,10	70,10	8,79
1000	325,71	667,98	67,43	8,67
2000	673,20	1270,40	66,34	8,45
3000	1048,81	1979,32	65,04	8,26
4000	1511,82	2503,95	62,20	8,00
5000	2032,08	3228,88	59,36	7,87
7000	3184,20	3726,05	52,51	7,45



### Experimento de la influencia de pH

[B]acu (mg/l)	[B]strip (mg/l)	% Extracción	pH <sub>0</sub>	pH <sub>equilibri</sub>
866,68	123,55	14,97	0,08	0,47
880,92	125,49	10,82	0,11	0,57
874,07	112,64	17,08	0,3	1,8
854,72	107,35	27,09	0,35	2,73
811,6956	88,29	39,51	0,42	4,84
698,93	90,07	47,72	0,48	5,36
519,93	141,42	60,49	0,71	6,04
329,83	668,41	66,28	0,98	7,15
345,87	652,93	67,50	1,50	8,37
325,11	680,30	63,74	2,34	8,87
338,08	650,76	63,61	3,20	8,89
334,97	653,32	61,70	4,58	9,00
363,79	651,49	59,38	6,96	9,11
384,52	657,33	53,81	7,96	9,32
491,64	555,59	33,86	8,99	9,86
795,06	247,67	13,46	9,98	10,46
915,72	108,67	2,68	11,10	11,24
937,67	71,89	1,09	11,99	11,64
951,35	26,08	0,42	12,96	12,06

### Estabilidad

Extracción n°	[B] acu (mg/)	[B] strip (mg/l)	%Extracción
1	327,36	681,39	68,13
2	373,10	680,31	68,03
3	374,06	647,46	64,74
4	412,18	607,83	60,78
5	462,10	558,72	55,87

Datos utilizados en el cálculo del modelo de extracción líquido-líquido

Variación de concentración de Cyphos para 172 mg/l de Boro

Datos experimentales					Datos del modelo			
[B]inicial	[E]inicial	%E	pH <sub>0</sub>	pH <sub>equilibrio</sub>	[E] <sub>libre</sub>	[B] <sub>org</sub>	%E	Error
0,01591	0	0,80	5,96	5,3	0,0000	0,0000	0,00	0,63203
0,01591	0,09	31,80	5,96	7,98	0,0852	0,0048	29,96	3,41476
0,01591	0,18	45,14	5,96	8,26	0,1728	0,0072	45,27	0,01670
0,01591	0,27	51,58	5,96	8,48	0,2614	0,0086	54,05	6,08868
0,01591	0,36	59,45	5,96	8,55	0,3504	0,0096	60,57	1,24569
0,01591	0,45	64,68	5,96	8,50	0,4395	0,0105	66,25	2,47895
0,01591	0,54	69,93	5,96	8,62	0,5290	0,0110	69,24	0,47745

Variación de concentración de Cyphos para 1000 mg/l de Boro

Datos experimentales					Datos del modelo			
[B]inicial	[E]inicial	%E	pH <sub>0</sub>	pH <sub>equilibrio</sub>	[E] <sub>libre</sub>	[B] <sub>org</sub>	%E	Error
0,0925	0	3,14	5,96	5,3	0,0000	0,0000	0,00	9,83763
0,0925	0,09	25,74	5,96	7,98	0,0668	0,0232	25,10	0,40928
0,0925	0,18	42,32	5,96	8,26	0,1425	0,0375	40,55	3,14905
0,0925	0,27	49,00	5,96	8,48	0,2236	0,0464	50,15	1,32119
0,0925	0,36	56,53	5,96	8,55	0,3069	0,0531	57,37	0,70234
0,0925	0,45	63,78	5,96	8,5	0,3912	0,0588	63,60	0,03159
0,0925	0,54	68,14	5,96	8,62	0,4780	0,0620	67,04	1,21248

Isoterma 0,54M Cyphos 104

Datos experimentales			Datos del modelo			
[B]inicial	[E]inicial	%E	E <sub>libre</sub>	[B]org	%E	Error
0,046253469	0,54	70,1	0,5093	0,0307	66,44	13,37295
0,092506938	0,54	67,43	0,4785	0,0615	66,53	0,80402
0,185013876	0,54	66,34	0,4187	0,1213	65,55	0,61642
0,2775208141	0,54	65,04	0,3637	0,1763	63,52	2,31794
0,3700277521	0,54	62,2	0,3139	0,2261	61,10	1,19952
0,4625346901	0,54	59,36	0,2718	0,2682	57,99	1,88801
0,6475485661	0,54	52,51	0,2053	0,3347	51,69	0,66840

Isoterma 0,27M Cyphos 104

Datos experimentales			Datos del modelo			
[B]inicial	[E]inicial	%E	E <sub>libre</sub>	[B]org	%E	Error
0,046253469	0,27	55,73	0,2459	0,0241	52,07	13,37990
0,092506938	0,27	54,09	0,2228	0,0472	51,05	9,21412
0,185013876	0,27	48,95	0,1823	0,0877	47,39	2,42096
0,2775208141	0,27	47,85	0,1497	0,1203	43,36	20,19023
0,3700277521	0,27	39,31	0,1245	0,1455	39,31	0,00000
0,4625346901	0,27	34,96	0,1000	0,1592	34,42	0,29275
0,6475485661	0,27	25,27	0,0700	0,1748	27,00	2,98168

Experimento de la influencia de pH

Datos experimentales					Datos del modelo			
[B]inicial	[E]inicial	%E	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>extracciones</sub>	E <sub>libre</sub>	[B]org	%E	Error
0,0925	0,54	13,33	0,08	0,47	0,0332	0,0139	14,97	2,69
0,0925	0,54	11,90	0,11	0,57	0,0229	0,0100	10,82	1,18
0,0925	0,54	12,59	0,3	1,8	0,0389	0,0158	17,08	20,11
0,0925	0,54	14,52	0,35	2,73	0,0701	0,0251	27,09	157,87
0,0925	0,54	18,83	0,42	4,84	0,1233	0,0366	39,51	427,79

0,0925	0,54	30,10	0,49	5,36	0,1723	0,0441	47,72	310,26
0,0925	0,54	48,00	0,71	6,04	0,2891	0,0560	60,49	155,81
0,0925	0,54	67,01	0,98	7,15	0,3740	0,0613	66,28	0,54
0,0925	0,54	65,41	1,5	8,37	0,4459	0,0624	67,50	4,34
0,0925	0,54	67,48	2,34	8,87	0,4765	0,0590	63,74	14,05
0,0925	0,54	66,19	3,2	8,89	0,4805	0,0588	63,61	6,68
0,0925	0,54	66,50	4,58	9,00	0,4829	0,0571	61,70	23,10
0,0925	0,54	63,62	6,96	9,11	0,4851	0,0549	59,38	17,98
0,09258	0,54	61,54	7,96	9,32	0,4902	0,0498	53,81	59,90
0,0925	0,54	50,83	8,99	9,86	0,5087	0,0313	33,86	288,18
0,0925	0,54	20,49	9,98	10,46	0,5276	0,0124	13,46	49,54
0,0925	0,54	8,42	11,1	11,24	0,5375	0,0025	2,68	33,00
0,0925	0,54	6,23	11,99	11,64	0,5390	0,0010	1,09	26,39

#### Transporte con SLM

Tiempo (min)	[B] strip mesurat	[B] strip corregit
90	7,20	4,00
180	9,85	7,20
270	12,75	10,85
360	15,80	14,87
450	18,20	18,47
540	20,70	22,36
90	7,20	4,00

#### Transporte con 0,54M de Cyphos 104

Tiempo (min)	[B] strip mesurat	[B] strip corregit
90	2,28	3,20
180	4,51	5,60
270	7,02	8,45
360	9,31	11,27
450	11,68	14,35

540	13,95	17,52
90	2,28	3,20

Transporte con 0,45M de Cyphos 104

Tiempo (min)	[B] strip mesurat	[B] strip corregit
90	1,63	2,08
180	3,09	3,67
270	4,657	5,47
360	6,15	7,32
450	7,83	9,47
540	9,04	11,28
90	1,63	2,08

Transporte con 0,27M de Cyphos 104

Tiempo (min)	[B] strip mesurat	[B] strip corregit
90	5,23	1,40
180	6	2,56
270	6,625	3,65
360	7,71	5,24
450	8,4	6,51
540	9	7,75
90	5,23	1,40

Transporte con 0,135M de Cyphos 104

## 7- Bibliografia

- COTTON, W. (1998): *Química inorgánica Avanzada* (7a edició), Ed. Limusa
- AUCEJO, A. (1999): *Introducció a l'enginyeria química*, Ed. Portic
- MCMURRY, J. (2009): *Química general* (5a edició), Pearson Educacion
- J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic liquid" Clean Products and Processes, 1(1999) 223-236
- Lorena Jordana Altarriba. Separació de bor en medi clorur utilitzant 2-Butil-2 Etil-1,3-Propanodiol. Proyecto Final de Carrera, UPC, Departamento de Ingeniería Química, Enero 2010.
- Marina Buendía Capdevila. Extracció de bor en medi sulfats mitjançant 2-Butil-2-Etil-1,3-Propanodiol (BEPD). Proyecto Final de Carrera, UPC, Departamento de Ingeniería Química, Enero 2010.
- Beatriz Ramos Romera. Transporte de Boro utilizando membranas líquidas soportadas de fibra hueca con strip dispersion. Proyecto Final de Carrera, UPC, Departamento de Ingeniería Química, Febrero 2011.
- EARLE, M.; SEDDON, K. (2000): *Ionic liquids. Green solvents for the future*, Pure Appl. Chem., Vol 72, No 7, pp 1391-1398
- <http://www.who.int/en/>
- <http://www.iupac.org/>
- <http://www.ucm.es/>
- <http://www.rac.es/ficheros/doc/00680.pdf>
- [http://www.techtraining.es/revista/numeros/PDF/2010/revista\\_3/167.pdf](http://www.techtraining.es/revista/numeros/PDF/2010/revista_3/167.pdf)
- <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd721.pdf>